

Химическая технология

Оригинальная статья/Original article

УДК 678.675+541.49

DOI: <http://doi.org/10.20914/2310-1202-2018-1-206-210>

Интерполиэлектrolитное комплексобразование сульфонатсодержащего ароматического полиамида в водных растворах: влияние природы полиоснований на состав образующихся продуктов

Наталья Н. Смирнова¹ smirnovann@list.ru

¹ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, г. Владимир, 600000, Россия

Реферат. Изучено комплексобразование в водных растворах поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифениленизофталамида и ряда полиаминов: полиэтиленimina, поли-N-(2-аминоэтилакриламида) и полиэтиленполиамина. Показано, что в результате макромолекулярных реакций образуются интерполиэлектrolитные комплексы, стабилизированные, в основном, электростатическими силами. Для характеристики их состава использовано соотношение сульфатных и аминогрупп взаимодействующих полиэлектrolитов. Методами потенциометрии и кондуктометрии установлено, что в исследованных системах, при смешивании компонентов образуются комплексы с соотношением сульфатных и аминогрупп ~0.8. Увеличение степени ионизации участвующих в реакции комплексобразования полиаминов приводит к повышению фиксируемых значений до 0.90–0.95. Выявлено, что при оптимальном составе интерполимерной системы формируются интерполиэлектrolитные комплексы со средним размером частиц ~42.1 нм. В кислой среде средний размер частиц составляет ~29.5 нм. На основе изученных систем получены материалы с высокими прочностными характеристиками. Прочность на разрыв пленочных образцов составляет 65–84 МПа при относительном удлинении 20–65%. Показано, что синтезированные материалы характеризуются высокой регулируемой гидрофильностью и селективной сорбционной способностью по отношению к воде в сравнении с органическими растворителями. Состав интерполиэлектrolитных комплексов является одним из основных инструментов регулирования физико-химических свойств полученных материалов. Результаты проведенных исследований позволяют рассматривать интерполиэлектrolитные комплексы на основе поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифениленизофталамида как перспективные для применения в процессах гидрофильной перапарации.

Ключевые слова: интерполиэлектrolитное комплексобразование, сульфатсодержащие ароматические полиамиды, интерполимерные реакции, полиоснования

Interpolyelectrolyte complexation of sulfonate-containing aromatic polyamide in aqueous solutions: the influence of the nature of the polybases on the composition of the formed products

Natalya N. Smirnova¹ smirnovann@list.ru

¹ Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, Gor'kogo St., 87 Vladimir, 600000, Russia

Summary. Complexation in aqueous solutions of poly-4,4'-(2,2'-disulfonate sodium) diphenyleneisophthalamide and polyamines series: polyethylenimine, poly-N-(2-aminoethylacrylamide) and polyethylenepolyamine was studied. It is shown that as a result of macromolecular reactions, interpolyelectrolyte complexes are formed, stabilized mainly by electrostatic forces. To characterize the composition formed interpolyelectrolyte complexes used the ratio of sulfonate and amino groups interacting polyelectrolytes. Conductometric and potentiometric methods it has been established that in the investigated system, the mixing of the components of complexes are formed with ratio of the sulphonate and amino groups ~0.8. An increase in the degree of ionization of participating in reactions of complex formation of polyamines leads to higher recorded values of up to 0.90–0.95. It was found that interpolyelectrolyte complexes with an average particle size of ~42.1 nm are formed with the optimal composition of the interpolymer system. In an acidic medium, the average particle size is ~29.5 nm. Materials were obtained on the basis of the studied systems with high strength characteristics. The tensile strength of the film samples is 65–84 MPa with a relative elongation of 20–65%. It is shown that synthesized materials are characterized by high regulated hydrophilicity and selective sorption capacity in relation to water in comparison with organic solvents. The composition of interpolyelectrolyte complexes is one of the main instruments for regulating the physicochemical properties of the materials obtained. The results of these studies allow us to consider interpolyelectrolyte complexes based on poly-4,4'-(2,2'-disulfonate sodium) diphenyleneisophthalamide as promising for use in hydrophilic pervaporation processes.

Keywords: interpolyelectrolyte complexation, sulfonate-containing aromatic polyamides, interpolymers reactions, polybases

Введение

Продукты реакции взаимодействия между химически комплементарными полимерами, т. е. полимерами, функциональные группы которых обладают сродством друг к другу, а их

геометрическое строение не создает препятствий для образования достаточно большого числа межмолекулярных связей в расчете на цепь, получили название интерполимерных комплексов.

Для цитирования

Смирнова Н.Н. Интерполиэлектrolитное комплексобразование сульфатсодержащего ароматического полиамида в водных растворах: влияние природы полиоснований на состав образующихся продуктов // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 1. С. 206–210. doi:10.20914/2310-1202-2018-1-206-210

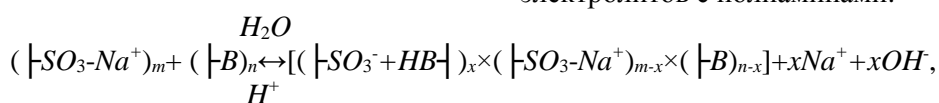
For citation

Smirnova N.N. Interpolyelectrolyte complexation of sulfonate-containing aromatic polyamide in aqueous solutions: the influence of the nature of the polybases on the composition of the formed products. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 1. pp. 206–210. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-1-206-210

В качестве основных сил стабилизирующих эти соединения могут выступать водородные связи, ван-дер-ваальсовы и донорно-акцепторные взаимодействия. Особое место принадлежит интерполиэлектrolитным комплексам (ИПЭК), стабилизированным электростатическими силами. Они образуются в результате соединения противоположно заряженных полимерных электролитов или при матричной полимеризации ионных мономеров на противоположно заряженных полиионах [1–4]. Наличие у ИПЭК таких свойств как высокое (но ограниченное) водопоглощение; селективная сорбция ионов и ионообменные свойства; хорошая водопроницаемость, проницаемость для электролитов и водорастворимых микропримесей, непроницаемость для макрокомпонентов растворов; антикоагуляционные свойства определило мембранную технологию как одну из областей их активного применения [5–9].

Особенность ИПЭК состоит в том, что они не обладают неким набором постоянных свойств. Эти соединения способны изменять состав, структуру и фазовое состояние в зависимости от условий проведения интерполимерной реакции (ИПР). Инструментами регулирования характеристик ИПЭК являются: строение и структура взаимодействующих полимеров, плотность заряда вдоль макромолекулярной цепи и месторасположение ионных групп, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимерных электролитов, а также природа растворителя, температура, рН и ионная сила раствора.

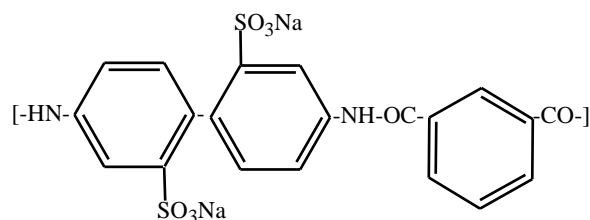
Изучение взаимодействия водорастворимого сульфатсодержащего ароматического полиамида с рядом полиаминов, определение состава образующихся ИПЭК и основных факторов его регулирования составило цель настоящего исследования. Ароматические полиамиды благодаря сочетанию повышенной механической прочности, высокой теплостойкости, хорошей устойчивости к химической и термоокислительной деструкции с высокими транспортными и разделительными характеристиками достаточно давно и активно используются для изготовления полимерных мембран [10–12]. Введение в состав их макромолекулярной цепи ионных групп позволяет получить полимеры, в которых свойства, присущие ароматическим полиамамидам, сочетаются с характерными для полиэлектролитов повышенной гидрофильностью, ионселективностью и способностью к интерполиэлектrolитному взаимодействию.



где В – NH₂; >NH ; >N –

Экспериментальная часть

Ароматический полиамид на основе 4,4'-(2,2'-дисульфат натрия) – диаминодифенила и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ПА) синтезирован в ОАО «Полимерсинтез» [13]:



В работе использовали полимеры молекулярной массы $(1.0\text{--}3.4) \times 10^4$.

В качестве полиоснований применяли поли-N-(2-аминоэтилакриламид) (ПАЭАА) (ИФОР НАН Беларуси) ($\overline{M}_n = 6.0 \times 10^4$), полиэтиленмин (ПЭИ) (Serva Германия) ($\overline{M}_n = 1.0 \times 10^4$), полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ОАО «Каустик») (ТУ 6-02-594-85, 2413-357-00203447-99).

Растворы ИПЭК получали смешиванием в заданных соотношениях при интенсивном перемешивании растворов сульфатсодержащего ароматического полиамида и полиоснований с концентрацией 0.001–0.1 моль/л.

Для потенциометрического титрования растворов полиэлектролитов и интерполиэлектrolитных комплексов применяли иономер MettlerToledo со стеклянным электродом в качестве измерительного. Изменение электропроводности в системе, наблюдаемое при кондуктометрическом титровании растворов полиэлектролитов фиксировали с помощью кондуктометра HI 8733N. Для измерения размеров частиц присутствующих в растворах использовали лазерный дифракционный микроанализатор HORIBA LB-550 с источником излучения в виде лазерного диода с $\lambda = 650$ нм, фотоэлектронным умножителем и Фурье преобразованием.

Состав ИПЭК характеризовали отношением молярных концентраций сульфатных и аминогрупп взаимодействующих полиэлектролитов.

Пленочные материалы получали путем полива водно-аммиачных растворов соответствующих ИПЭК на стеклянную подложку с последующей сушкой их при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Может быть предложена следующая схема реакции сульфатсодержащих полиэлектролитов с полиаминами:

Согласно этой схеме, в качестве продукта макромолекулярной реакции образуется ИПЭК, стабилизированный, в основном, электростатическими силами. Участие в ИПР слабого полиоснования приводит к тому, что pH среды становится основным фактором, определяющим возможность и степень ее осуществления. В табл. представлены данные по pK_a рассматриваемых в работе полиаминов.

Состав интерполимерного комплекса, являясь чрезвычайно важной его характеристикой,

не представляет собой некой постоянной для данной полимерной системы величины. Необходимо учитывать, что кроме природы взаимодействующих полимеров и входящих в их состав функциональных групп, на него будут оказывать влияние концентрация групп и характер их распределения по макромолекулярной цепи, молекулярная масса реагирующих компонентов, природа среды формирования комплекса, а также концентрация растворов полимеров, скорость и порядок их смешения.

Таблица 1.

Кислотно-основные свойства полиаминов

Table 1.

Acid-base properties of polyamines

Полиамин Polyamine	$pK_a(\beta_i=0.5)$
Полиэтиленимин Polyethylenimine	6.70
Поли-N-(2-аминоэтил)акриламид Poly-N-(2-aminoethyl) acrylamide	7.10
Полиэтиленполиамин Polyethylenepolyamine	8.85

Поскольку интерполиэлектролитное комплексобразование характеризуется установлением равновесия как между взаимодействующими группами полимерных электролитов, так и на уровне структурообразовательных процессов, в ходе которых происходит формирование частиц ИПЭК, то одна часть методов, используемых для оценки состава образующихся комплексов фиксирует характер изменений происходящих в ходе ИПР, а вторая – при формировании надмолекулярной структуры комплекса.

Для получения наиболее полного представления о протекающих в системе процессах, представлялось важным использование обеих групп методов. На рисунке 1 представлены результаты потенциометрического и кондуктометрического титрования систем ПА – ПЭИ и ПА – ПЭПА.

Полученные данные показывают, что в исследованных системах, включающих слабые полимерные основания, при смешивании компонентов образуются комплексы с соотношением сульфонатных и аминогрупп ~ 0.8 . Таким численным значениям соответствует положение максимума на кривых потенциометрического титрования и излом на кривых кондуктометрического титрования. Увеличение степени ионизации участвующих в реакции комплексобразования полиаминов приводит к повышению фиксируемых значений до 0.90–0.95. Рисунок 2 иллюстрирует подобную зависимость для системы ПА – ПЭИ. На рисунке 3 представлена схема взаимодействия функциональных групп полиэлектролитов в ИПЭК ПА – ПЭИ различного состава.

В ходе структурных исследований было установлено, что при оптимальном составе интерполимерной системы формируются ИПЭК со средним размером ~ 42.1 нм (рисунок 4 (а)). В кислой среде средний размер частиц ИПЭК составляет ~ 29.5 нм, что вполне закономерно, т. к. рост ионизации слабого полимерного электролита приводит к увеличению степени превращения в ИПР, росту гидрофобности образующихся комплексных частиц и, как следствие, уменьшению их размеров.

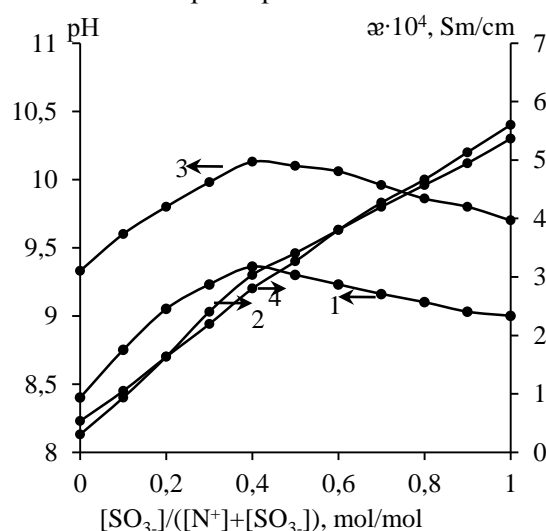


Рисунок 1. Кривые потенциометрического и кондуктометрического титрования водных растворов ПЭИ (1, 2) и ПЭПА (3, 4) раствором ПА, $T = 25^\circ\text{C}$

Figure 1. Curves of potentiometric and conductive titration of aqueous solutions of PEI (1, 2) and PEPA (3, 4) with PA, $T = 25^\circ\text{C}$

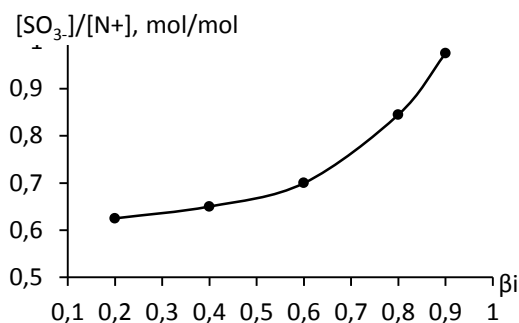


Рисунок 2. Зависимость состава ИПЭК ПА – ПЭИ от степени ионизации полиамина

Figure 2. Dependence of the composition of IPEC PA-PEI on the degree of ionization of polyamine

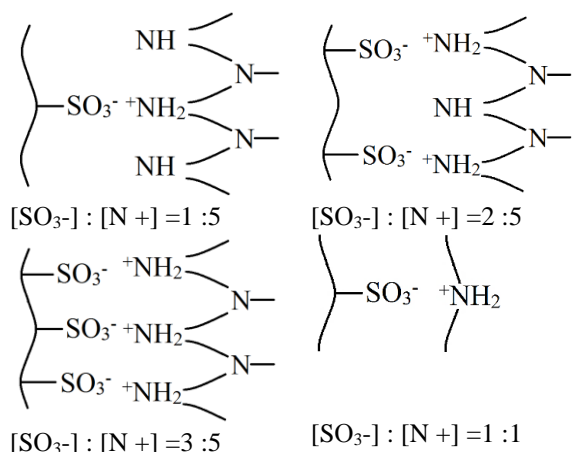


Рисунок 3. Схема взаимодействия функциональных групп ПА и ПЭИ в ИПЭК различного состава

Figure 3. Scheme of interaction of functional groups of PA and PEI in IPEC different composition

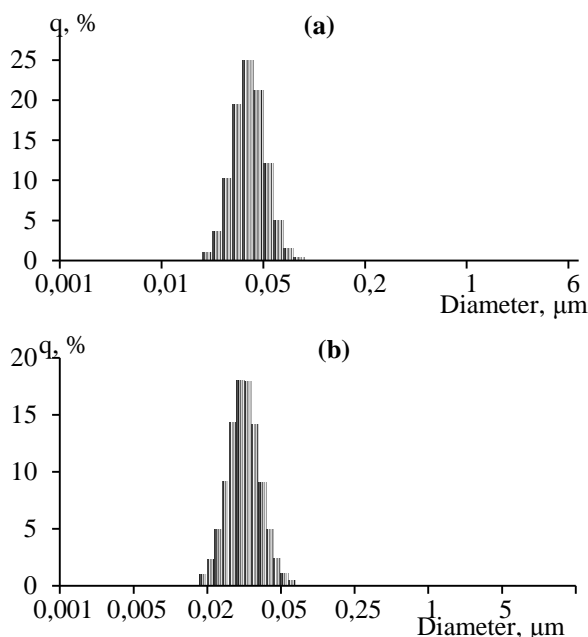


Рисунок 4. Распределение частиц по размерам в водных растворах ИПЭК ПА – ПАЭАА при pH = 9.5 (a) и 3.0 (b)

Figure 4. Distribution of particle size in aqueous solutions of IPEC PA – PAEAA at pH = 9.5 (a) and 3.0 (b)

Состав ИПЭК является одной из основных характеристик, определяющих механические, сорбционные и диффузионные свойства пленочных материалов, полученных на основе изученных интерполимерных систем [14]. Принципиальным, с точки зрения практического применения, является тот факт, что удалось получить материалы с высокими прочностными характеристиками (прочность на разрыв пленочных образцов составляет 65–84 МПа при относительном удлинении 20–65%). Синтезированные материалы характеризуются высокой гидрофильностью и селективной сорбционной способностью по отношению к воде в сравнении с органическими растворителями. Это, прежде всего, обусловлено наличием, природой и концентрацией свободных ионных групп в образцах, регулируемые составом ИПЭК и степенью превращения в соответствующей ИПР. В частности, для ИПЭК ПА – ПЭПА изменение соотношения концентраций сульфатных и аминогрупп с 1.0 до 2.0 сопровождается снижением степени набухания образцов в воде с 1000 до 350 мас. %.

Заключение

Таким образом, исследования интерполи-электролитных взаимодействий сульфатсодержащего ароматического полиамида в водных растворах показали возможность формирования на его основе ИПЭК с соотношением сульфатных и аминогрупп ~ 0.8 , стабилизированных, прежде всего, электростатическими силами. В случае слабых полиоснований степень ионизации их ионных групп является одним из основных факторов, оказывающих влияние на состав формирующихся в ходе интерполимерной реакции ИПЭК. Увеличение степени ионизации участвующих в реакции комплексообразования полиаминов приводит к повышению фиксируемых значений отношений $[-\text{SO}_3^-] / [\text{N}^+]$ до 0.90–0.95. Материалы, полученные на основе исследованных интерполимерных систем, обладают хорошими прочностными характеристиками, высокой регулируемой гидрофильностью и селективной сорбционной способностью по отношению к воде в сравнении с органическими растворителями, что позволяет рассматривать их как перспективные для применения в процессах гидрофильной первапорации.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5–24.
- 2 Изумрудов В.А. Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 401–414.
- 3 Visakh P.M., Bayraktar O., Picó G.A. Polyelectrolytes. Switzerland: Springer. 2014. 388 p.
- 4 Müller M. Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state. I Principles and theory. Berlin Heidelberg: Springer, 2014. 229 p.
- 5 Drioli E., Giorno L. Encyclopedia of membranes. Berlin Heidelberg: Springer. 2016. 2199 p.
- 6 Ng L.Y., Mohammad A.W., Ng Ch.Y., Leo Ch.P. et al. Development of nanofiltration membrane with high salt selectivity and performance stability using polyelectrolyte multilayers // Desalination. 2014. V. 351. P. 19–26.
- 7 Wang X. S., An Q.F., Lio T., Zhao Q. et al. Novel polyelectrolyte complex membranes containing free sulfate groups with improved pervaporation dehydration of ethanol // J. Membr. Sci. 2014. V. 452. P. 73–81.
- 8 Gregurec D., Olszyna M., Politakos N., Yate L. et al. Stability of polyelectrolyte multilayers in oxidizing media: a critical issue for the development of multilayers based membranes for nanofiltration // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 381–388.
- 9 Ilyas Sh., Joseph N., Szymczyk A., Volodin A. et al. Weak polyelectrolyte multilayers as tunable membranes for solvent resistant nanofiltration // J. Membr. Sci. 2016. V. 514. P. 322–331.
- 10 Etori A., Gaudichet-Maurin E., Aimar P., Causserand Ch. Mass transfer properties of chlorinated aromatic polyamide reverse osmosis membranes // Separ. Purif. Technol. 2012. V. 101. P. 60–67.
- 11 Jin Y., Liang S., Wu Z., Cai Zh. et al. Simulating the growth process of aromatic polyamide layer by monomer concentration controlling method // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 286–291.
- 12 Wang Ch., Shen B., Zhou Y., Xu Ch. et al. ulfonated aromatic polyamides containing nitrile groups as proton exchange fuel cell membranes // Int. J. Hydrog. Energ. 2015. V. 40. P. 6422–6429.
- 13 Федотов Ю.А., Смирнова Н.Н. Ароматические полиамиды с ионогенными группами: синтез, свойства, области применения // Пластические массы. 2008. № 8. С. 18–21.
- 14 Смирнова Н.Н., Волков В.И. Интерполиэлектролитное комплексобразование как инструмент направленного регулирования механических, сорбционных и диффузионных свойств пленочных материалов // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 3. С. 475–483.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Наталья Н. Смирнова д.х.н., профессор, кафедра химии, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, г. Владимир, 600000, Россия, smirnovann@list.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Наталья Н. Смирнова Полностью подготовила рукопись и несет ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 15.01.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 19.02.2018

REFERENCES

- 1 Kabanov V.A. Polyelectrolyte complexes in solution and in condensed phase. *Uspekhi khimii* [Russ. Chem. Rev.] 2005, vol. 74, no. 1, pp. 5–24. (in Russian)
- 2 Izumrudov V.A. Phenomenon of self-Assembly and molecular "recognition" in solutions of (bio)polyelectrolyte complexes. *Uspekhi khimii* [Russ. Chem. Rev.]. 2008, vol. 77, no. 4, pp. 401–414. (in Russian)
- 3 Visakh P.M., Bayraktar O., Picó G.A. Polyelectrolytes. Switzerland: Springer. 2014. 388 p.
- 4 Müller M. Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state. I Principles and theory. Berlin Heidelberg: Springer, 2014. 229 p.
- 5 Drioli E., Giorno L. Encyclopedia of membranes. Berlin Heidelberg: Springer. 2016. 2199 p.
- 6 Ng L.Y., Mohammad A.W., Ng Ch.Y., Leo Ch.P. et al. Development of nanofiltration membrane with high salt selectivity and performance stability using polyelectrolyte multilayers. *Desalination*. 2014. vol. 351. pp. 19–26.
- 7 Wang X. S., An Q.F., Lio T., Zhao Q. et al. Novel polyelectrolyte complex membranes containing free sulfate groups with improved pervaporation dehydration of ethanol. *J. Membr. Sci.* 2014. vol. 452. pp. 73–81.
- 8 Gregurec D., Olszyna M., Politakos N., Yate L. et al. Stability of polyelectrolyte multilayers in oxidizing media: a critical issue for the development of multilayers based membranes for nanofiltration. *Colloid Polym. Sci.* 2015. vol. 293. pp. 381–388.
- 9 Ilyas Sh., Joseph N., Szymczyk A., Volodin A. et al. Weak polyelectrolyte multilayers as tunable membranes for solvent resistant nanofiltration. *J. Membr. Sci.* 2016. vol. 514. pp. 322–331.
- 10 Etori A., Gaudichet-Maurin E., Aimar P., Causserand Ch. Mass transfer properties of chlorinated aromatic polyamide reverse osmosis membranes // *Separ. Purif. Technol.* 2012. vol. 101. pp. 60–67.
- 11 Jin Y., Liang S., Wu Z., Cai Zh. et al. Simulating the growth process of aromatic polyamide layer by monomer concentration controlling method. *Appl. Surf. Sci.* 2014. vol. 314. pp. 286–291.
- 12 Wang Ch., Shen B., Zhou Y., Xu Ch. et al. ulfonated aromatic polyamides containing nitrile groups as proton exchange fuel cell membranes. *Int. J. Hydrog. Energ.* 2015. vol. 40. pp. 6422–6429.
- 13 Fedotov Yu. A., Smirnova N.N. Aromatic polyamides with ionogenic groups: synthesis, properties and applications. *Plasticheskie massy* [Plastic] 2008, no. 8, pp. 18–21. (in Russian)
- 14 Smirnova N.N., Volkov V.I. Interpolyelectrolyte complexation as a tool for controlling the mechanical, sorption and diffusion properties of film materials. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Rus. J. Appl. Chem.]. 2015, vol. 88, no 3, pp. 475–483. (in Russian)

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Natalya N. Smirnova Dr. Sci. (Chem.), professor, department of chemistry, Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, Gor'kogo St., 87 Vladimir, 600000, Russia, smirnovann@list.ru

CONTRIBUTION

Natalya N. Smirnova Completely prepared the manuscript and is responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The author declare no conflict of interest.

RECEIVED 1.15.2018

ACCEPTED 2.19.2018