



Ковалева Ольга Юрьевна

**ГИДРОФОБНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И АМФИФИЛЬНЫХ
АНИОНОВ. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА.**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов, и на кафедре аналитической, физической химии и физико – химии полимеров Волгоградского государственного технического университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
Навроцкий Александр Валентинович

Научный консультант: член - корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Новаков Иван Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Каблов Виктор Федорович

кандидат химических наук,
профессор Третьякова Алла Яковлевна

Ведущая организация: Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)

Защита состоится «30» июня 2005 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 212.028.01 при Волгоградском государственном техническом университете.

Адрес: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного технического университета.

Автореферат разослан «26» мая 2005 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Лукастик В.А.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы В последнее время интенсивно развиваются исследования в области физико-химии полимер-коллоидных комплексов (ПК), являющихся продуктами кооперативного взаимодействия полиэлектролитов (ПЭ) с мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ). Варьирование природы реагирующих компонентов, а также условий проведения реакции ионного обмена между ПЭ и ПАВ позволяет получать как нестехиометричные ПК, растворимые в водных и водно-солевых растворах, так и стехиометричные гидрофобные комплексы.

Известно, что некоторые гидрофобные ПК стехиометричного состава (СПК) способны растворяться в органических средах с низкой диэлектрической проницаемостью. В настоящее время изучена растворимость и гидродинамические свойства СПК на основе полиэлектролитов, молекулярная масса которых не превышает 10^4 - 10^5 . Можно предположить, что СПК могут найти применение в качестве регуляторов реологических свойств органических жидкостей, более эффективных и полифункциональных по сравнению с традиционно используемыми полимерами. При этом следует ожидать повышение эффективности полимерных регуляторов при существенном увеличении их молекулярной массы.

В связи с этим изучение закономерностей образования и гидродинамических свойств СПК на основе ПАВ и сверхвысокомолекулярных ПЭ актуально с точки зрения получения модификаторов реологических свойств технических жидкостей (смазочных масел, гидравлических жидкостей).

Цель работы заключается в исследовании особенностей образования полимер-коллоидных комплексов на основе сверхвысокомолекулярных полиэлектролитов и амфифильных анионов различной природы и их использования для регулирования гидродинамических свойств углеводородных сред.

Поставленная цель достигалась решением следующих **задач**:

- ♦ исследование закономерностей образования гидрофобных полимер-коллоидных комплексов на основе амфифильных анионов различной природы и сверхвысокомолекулярного ПЭ; изучение состава и растворимости;
- ♦ изучение молекулярных характеристик и динамики комплексов в индивидуальных и смешанных растворителях;
- ♦ исследование гидродинамических свойств композиций полимер-коллоидных комплексов и маслорастворимых ПАВ в углеводородных средах.

Научная новизна показана возможность образования стехиометричных гидрофобных комплексов, обладающих ММ порядка $3,0$ - $4,4 \cdot 10^7$ и растворимых в органических растворителях, при использовании сверхвысокомолекулярного поли-N,N-диметил-N-бензилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорида, характеризующегося наличием в составе элементарного звена гидрофобной функциональной группы.

Выявлено, что растворимость и высокие значения приведенной вязкости ПК обеспечиваются в условиях сольватации в полярных

фрагментов протонодонорными растворителями, причем растворы поликомплексов в метаноле и хлороформе проявляют аномалии гидродинамического поведения, характерные для полиэлектролитов.

Установлено, что растворимость ПК в углеводородных средах и высокие значения вязкости достигаются введением в состав композиции маслорастворимых ПАВ, обеспечивающих сольватацию ионных пар и полярных фрагментов.

Практическая значимость Композиции гидрофобных комплексов и маслорастворимых ПАВ рекомендуются в качестве модификаторов реологических свойств технических жидкостей (смазочных масел, гидравлических жидкостей).

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект - 4499).

Апробация работы: результаты работы докладывались на Третьей всероссийской каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004 г), на десятой Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2004» (Волгоград, 2004 г), 11-ой международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань 2005г.), на научно-технических конференциях Волгоградского государственного технического университета (2002-2005 гг.).

Публикация результатов: результаты проведенных исследований опубликованы в 2 статьях, 5 тезисах докладов конференций и в учебном пособии.

Объем и структура работы: диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 165 наименований. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц, 45 рисунков.

Первая глава посвящена обзору литературы по закономерностям формирования полимер-коллоидных комплексов, физико-химическим свойствам растворов СПК в малополярных органических средах, а также их применению.

Во второй главе излагаются результаты исследований получения СПК на основе амфифильных анионов различной природы и сверхвысокомолекулярных полиэлектролитов; изучение молекулярных характеристик и динамики ПК в индивидуальных и смешанных растворителях, а также влияние присутствия маслорастворимых ПАВ на гидродинамические свойства полимер-коллоидных комплексов в углеводородных средах.

В третьей главе представлены характеристики исходных веществ, методики синтеза и исследования свойств полимер-коллоидных комплексов на основе сверхвысокомолекулярных полиэлектролитов.

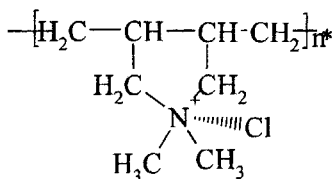
Автор выражает глубокую признательность д.х.н., профессору Навроцкому В.А. (ВолгГТУ) за помощь, оказанную при выполнении диссертационной работы, член – корреспонденту РАН Зезину А.Б. и к.х.н. Захаровой Ю.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра высокомолекулярных

соединений) за содействие в проведении эксперимента и обсуждении результатов, академику Монакову Ю.Б. (ИОХ УфНЦ РАН) за оказанную помощь при проведении седиментационных исследований и обсуждении полученных результатов.

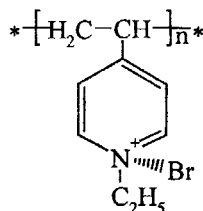
2. ГИДРОФОБНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И АМФИФИЛЬНЫХ АНИОНОВ (Обсуждение результатов)

2.1. Особенности формирования стехиометричных комплексов сверхвысокомолекулярных катионных полиэлектролитов и амфифильных анионов

Анализ публикаций в области формирования стехиометричных комплексов катионных ПЭ с амфифильными анионами показывает, что формирование подобных соединений в основном базируется на использовании таких ПЭ, как:



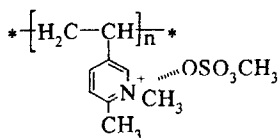
поли - N,N – диметилдиаллиламмоний хлорид (ПЭ-2)



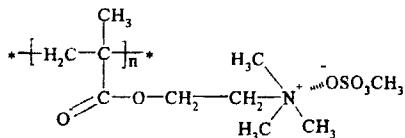
бромид
(ПЭВП)

Данные ПЭ характеризуются сравнительно невысокой ММ ($M_w=10^4 - 10^5$), а степень кватернизации ПЭВП не превышает 80 %, так как указанное соединение синтезируют кватернизацией звеньев ПЭ. Закономерности формирования СПК на основе сверхвысокомолекулярных ПЭ и амфифильных анионов, а также особенности гидродинамического поведения подобных соединений в малополярных органических растворителях не изучены. Кроме того, следует ожидать влияния на растворимость комплексов в неполярных и малополярных средах химического строения звеньев ПЭ, причем увеличение гидрофобности звеньев исходного ПЭ будет способствовать повышению растворимости комплексов. Поэтому необходимо сопоставить молекулярные и конформационные характеристики ряда сверхвысокомолекулярных полиэлектролитов.

Сверхвысокомолекулярные ПЭ синтезируют полимеризацией четвертичных солей винилпиридинов и аминоалкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот:

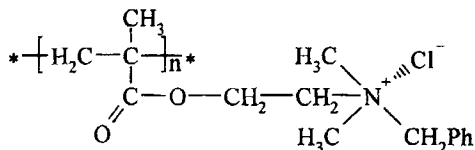


поли - 1,2 - диметил - 5 -
винилпиридиний метилсульфат
(П - 1,2 - ДМ - 5 - ВПМС)



поли- N,N,N-
триметилоксиэтилметакрилоиламмоний
метилсульфат
(ПДМАЭМА*ДМС)

Содержащиеся в ПДМАЭМА*ДМС сложноэфирные группы могут препятствовать в обеспечении растворимости комплекса в неполярных растворителях. Для снижения гидрофильности гидрофобные группы вводят путем алкилирования мономера бензилхлоридом с получением поли - N,N - диметил - N - бензилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорида (ПЭ-1), обладающего более высокой молекулярной массой по сравнению с ПЭ-2, и характеризующийся выраженными гидрофобными свойствами за счет присутствия в его структуре бензильного радикала:



поли - N,N - диметил - N - бензилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорид
(ПЭ-1)

Приведенные в таблице 1 молекулярные и конформационные характеристики полиэлектролитов на основе диметиламиноэтилметакрилата и винилпиридина получены методами статического и динамического светорассеяния. Представленные ПЭ характеризуются высокими значениями ММ, составляющими 3,85 - 13,6*10⁶, что позволяет их отнести к сверхвысокомолекулярным ПЭ.

Таблица 1
Молекулярные и конформационные характеристики ПЭ

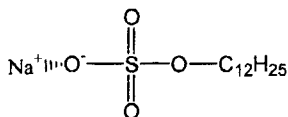
Обозначение ПЭ	$[\eta]^*$, дл/г	$A_2, 10^4$, см ³ *моль/г	$M_w \cdot 10^{-6}$	R_G , нм	R_H , нм	B , нм
П-1,2-ДМ-5- ВПМС	4,65	2,3	3,85	140	43	30
ПДМАЭМА ДМС	6,89	2,9	12,2	229	44	29
ПЭ-1	5,67	1,9	13,6	162	31	13

* - $[\text{NaCl}] = 0,1$ моль/л, $t = 20^\circ\text{C}$

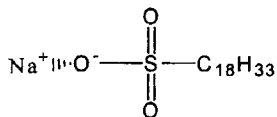
Как видно из табл. 1, наиболее высокомолекулярный ПЭ-1 характеризуется меньшими значениями A_2 , электростатического сегмента Куна В, а также радиусов инерции R_G и эквивалентной гидродинамической сферы R_H , по сравнению с П - 1,2 - ДМ - 5 - ВИМС и ПДМАЭМА*ДМС. Это свидетельствует о наличии гидрофобных взаимодействий, обусловленных присутствием в структуре ПЭ бензильного радикала, приводящих к сжатию макромолекулярного клубка.

Высокое значение ММ ($13,6 \cdot 10^6$) и наличие объемного бензильного радикала в структуре ПЭ-1 может обеспечить получение сверхвысокомолекулярных СПК на его основе, растворимых в неполярных органических средах.

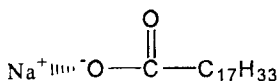
В качестве амфифильных анионов были выбраны следующие соединения:



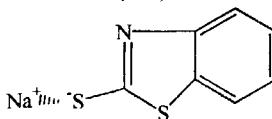
додецилсульфат натрия
(ДСН)



Волгонат - эмульгатор
(ВЭ)



натриевая соль олеиновой кислоты
(Na - олеат)



натриевая соль 2-меркаптобензтиазола
(Na - МБТ)

Процесс образования СПК необходимо изучать с участием додецилсульфата натрия (ДСН), так как для ряда катионных ПЭ уже имеется достаточно сведений о комплексообразовании с этим ПАВ. С практической точки зрения вызывает интерес использование промышленных анионных ПАВ, в частности, смеси натриевых солей алкилсульфоновых кислот с числом углеродных атомов C_{16} - C_{18} - Волгонат - эмульгатор (ВЭ) или соли жирной кислоты, например натриевой соли олеиновой кислоты (Na - олеат). Перспективным также представляется использование вместо традиционно применяемых ПАВ натриевой соли 2-меркаптобензтиазола (Na - МБТ), что обеспечивает дополнительное введение в структуру комплекса S, N - содержащих функциональных групп.

Для выявления особенностей формирования СПК сверхвысокомолекулярных ПЭ и амфифильных анионов исследовали концентрационные условия получения гидрофобных комплексов методами турбидиметрического титрования, гравиметрии и элементного анализа.

Отличительной особенностью взаимодействия дифильных ионов поверхностно-активных веществ с противоположно заряженным полиионом является то, что реакционная система имеет различное фазовое состояние в зависимости от соотношения концентраций ПЭ и ПАВ в системе ($Z = [\text{ПАВ}] / [\text{ПЭ}]$). Определенные значения Z в системе характеризуют различные области

состояния ПК. Область составов, где Z изменяется от нуля до Z_1 , в системе сосуществуют частицы нестехиометричного ПК и макромолекулы свободного ПЭ. Дальнейшее увеличение количества ПАВ приводит к перераспределению ионов ПАВ между макромолекулами, в результате чего при Z_1 в системе начинается образование стехиометричного комплекса, нерастворимого в воде. При Z_2 наблюдается макроскопическое фазовое разделение, приводящее к образованию осадка СПК.

Для определения критических значений Z_1 и Z_2 , при которых происходит выделение нерастворимого СПК, использовали метод турбидиметрического титрования (рис.1,2, табл. 2).

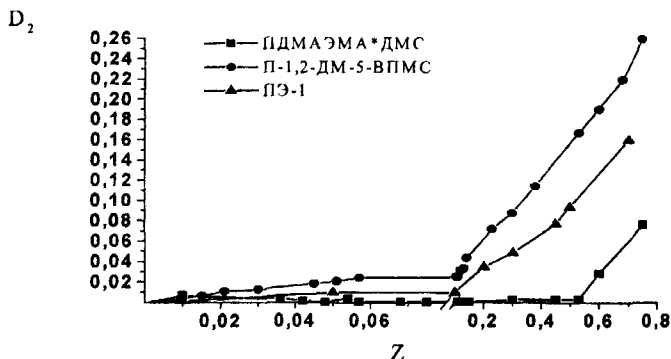


Рис. 1 Зависимость оптической плотности растворов ПЭ от количества добавленного ДСН.
 $C_{\text{пэ}} = 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 490$ нм.

Исследования показали, что оптическая плотность системы до определенного состава практически не изменяется. Увеличение Z свыше этого значения приводит к росту оптической плотности и связано с формированием стехиометричного комплекса. При этом следует отметить, что раствор ПДМАЭМА*ДМС остается прозрачным вплоть до значений Z_1 равных 0,5, а для П - 1,2 – ДМ – 5 – ВПМС и ПЭ-1 изменение величины оптической плотности наблюдается при значениях Z_1 равных 0,1 – 0,15.

Существенная разница в полученных величинах Z_1 может быть обусловлена химической структурой элементарного звена ПЭ. Наблюдаемые различия в значениях Z_1 могут являться следствием пониженной лиофилизующей способности цепей ПЭ-1 и П - 1,2 – ДМ – 5 – ВПМС, обусловленной наличием в структуре макромолекул указанных ПЭ объемных гидрофобных заместителей, а именно, пиридиниевой и бензильной групп, соответственно.

Природа ПЭ и амфифильных анионов оказывает существенное влияние на критические значения соотношения реагентов Z_2 , при котором происходит макроскопическое фазовое разделение (рис.2, табл. 2).

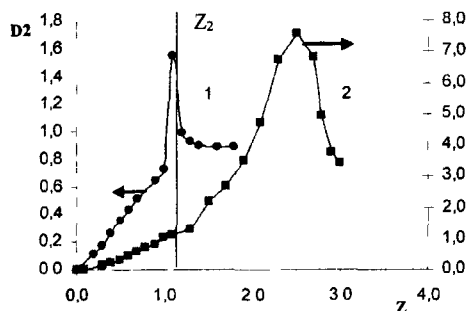


Рис. 2 Зависимость оптической плотности растворов комплексов на основе ПЭ – 1 от соотношения исходных реагентов. 1 – ПЭ-1 – ДСН; 2 – ПЭ-1 - Na – МБТ. $C_{ПЭ} = 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 490$ нм.

Таблица 2
Влияние природы исходных компонентов на область существования СПК

ПЭ	ПАВ	Z_2
ПЭ-1	ДСН	1,1
	ВЭ	1,2
	Na-олеат	1,3
	Na-МБТ	2,5
ПЭ-2	ДСН	1,0
	ВЭ	1,6
	Na-олеат	2,9
	Na-МБТ	2,6

Установлено, что в случае систем ПЭ-1 - ДСН, ПЭ-1 - ВЭ, ПЭ-1 - Na-олеат образование осадка происходит при составе реакционной системы близком к стехиометричному, в отличие от комплексов на основе ПЭ - 2 (табл. 2). Видимо, это можно связать с большей гидрофобностью ПЭ-1, обеспеченной введением в структуру этого полиэлектролита объемного бензильного радикала. В случае использования в качестве амфифильных анионов Na - МБТ и Na - олеата образование стехиометричного комплекса наблюдается при значениях $Z = 1,5 - 3,0$. В этом случае, отличающиеся от стехиометричных, значения Z являются следствием частичного гидролиза данных соединений, являющихся солями слабой кислоты и сильного основания. Пониженная активность незаряженной формы по сравнению с заряженной при электростатическом взаимодействии, может быть причиной повышения критических значений Z_2 .

Полученные методами гравиметрии и элементного анализа данные показывают (табл. 3), что выход нерастворимого комплекса составляет 38-86 %. Увеличение значений Z свыше стехиометричных для всех СПК сопровождается повышением выхода, так как известно, что степень связывания ПЭ и ПАВ увеличивается при больших концентрациях добавленного ПАВ.

Таблица 3

Параметры синтеза нерастворимых комплексов на основе ПЭ-1 и ПЭ-2

ПЭ - ПАВ	Z, [ПАВ]/ [ПЭ]	Выход СПК, мас. %	S, мас. %	N, мас. %	S/N, мас. %	Состав нерастворимых комплексов, (φ), мольн. %
ПЭ-1-ДСН	1,0	65	5,5	2,3	2,4	1,1
	1,5	68	3,1	1,7	1,8	0,8
	3,0	-	4,7	2,7	1,7	0,8
ПЭ-1-ВЭ	1,0	84	5,8	2,3	2,5	1,1
	1,5	86	4,9	2,6	1,9	0,8
	3,0	-	5,4	2,2	2,4	1,1
ПЭ-2-ДСН	1,0	59	6,9	2,7	2,5	1,1
	1,5	63	-	-	-	-
ПЭ-2-ВЭ	1,0	38	7,4	3,4	2,2	1,0
	1,5	63	-	-	-	-

Для систем ПЭ-2-ДСН, ПЭ-2-ВЭ характерны меньшие значения выхода по сравнению с системами ПЭ-1-ДСН, ПЭ-1-ВЭ. Наблюдаемое снижение состава комплексов до $\phi=0,8$ связано с образованием в структуре СПК дефектов в виде петель. Это приводит к тому, что состав нерастворимого комплекса оказывается несколько меньшим, чем стехиометричный.

Таким образом, исследование закономерностей образования СПК на основе сверхвысокомолекулярных катионных ПЭ и амфифильных анионов выявило, что наличие в структуре ПЭ-1 объемного гидрофобного заместителя обуславливает получение СПК состава $\phi = 0,8 - 1,1$ при соотношении исходных реагентов $Z = 1,0 - 3,0$, при этом выход комплексов составляет 38-86 %.

2.2 Структура и гидродинамические свойства полимер-коллоидных комплексов в органических растворителях

Гидрофобность СПК, обусловленная наличием углеводородных радикалов амфифильных анионов определяет способность комплексов растворяться в неполярных средах. Поэтому возможно изучение молекулярных характеристик и гидродинамических свойств полученных комплексов в органических растворителях.

Экспериментально выявлено различие в способности комплексов взаимодействовать с растворителями, отличающихся значениями диэлектрической проницаемости (табл. 4):

Таблица 4

Диэлектрическая проницаемость органических растворителей

Растворитель	гексан	бензол	толуол	хлороформ	этилацетат	метанол
ϵ	1,89	2,23	2,29	5,10	6,40	33,70
Растворимость	-	-	-	+	-	+

Растворение СПК в полярных хлороформе и метаноле, являющихся донорами протона и способных образовывать водородную связь, происходит за счет сольватации ими ионных пар и сложноэфирных фрагментов. Отсутствие растворимости комплексов в ароматических углеводородах и сложных эфирах, связано с неспособностью данных растворителей к специфическим взаимодействиям.

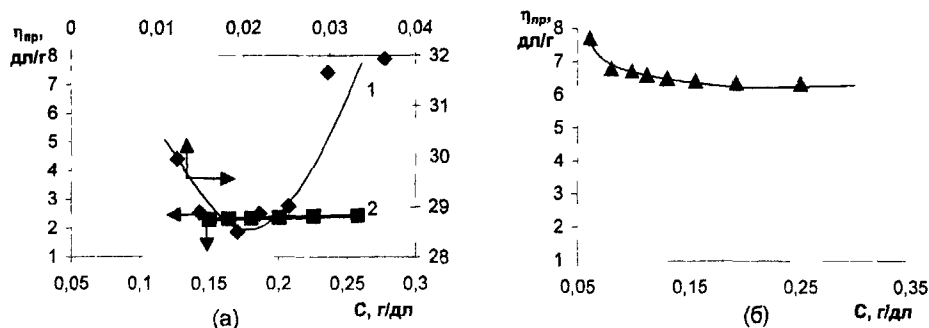


Рис. 3 Зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ растворов комплекса ПЭ-1-ВЭ от концентрации в метаноле и хлороформе.

(а): 1 - метанол; 2 - метанол-0,1 N ТЭАХ; (б): хлороформ

Исследование гидродинамических свойств комплекса ПЭ-1-ВЭ в метаноле и хлороформе (рис. 3), показало, что в обоих растворителях зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ от концентрации растворов комплекса имеют аномальный вид, характерный для диссоциирующих полиэлектролитов. Значение $\eta_{пр}$ комплекса в метаноле, сопоставимое со значением $\eta_{пр}$ для самого ПЭ-1, при $C=0.015 \text{ г} \cdot \text{дл}^{-1}$ составляет $29,0 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$. Высокие значения чисел вязкости в метаноле обусловлены диссоциацией комплекса, при этом в результате электростатического отталкивания звеньев, макромолекулы комплекса находятся в состоянии сильно набухшего клубка. Для доказательства наличия эффекта электростатического отталкивания вискозиметрические измерения проведены в присутствии тетраэтиламмоний хлорида (ТЭАХ). Снижение эффекта электростатического набухания проявляется в уменьшении приведенной вязкости комплекса на порядок. Так при $C = 0,15 \text{ г} \cdot \text{дл}^{-1}$ $\eta_{пр}$ составляет $2,3 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$. Наблюдаемое снижение $\eta_{пр}$ объясняется экранирующим эффектом ТЭАХ, что приводит к существенному

уменьшению электростатического отталкивания между заряженными звеньями в макромолекуле.

Несмотря на аномальный характер зависимости $\eta_{пр}$ от $C_{СПК}$, значения $\eta_{пр}$ комплексов в хлороформе существенно меньше, чем в метаноле и сопоставимы со значением $[\eta]$ самого ПЭ-1 в водно-солевом растворе ($4.7 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$, $0,1 \text{ NaCl}$). Следовательно, эффективный заряд молекул ПК в хлороформе существенно ниже, чем в метаноле, что объясняется меньшими значениями ϵ (табл. 4).

Рассмотренное гидродинамическое поведение комплексов на основе ПЭ-1, отличается от поведения соответствующих комплексов на основе ПЭ-2 и ПЭВП, которые не проявляют полиэлектролитного эффекта в хлороформе. При этом значение эффективной плотности заряда в подобных растворителях, по-видимому, очень мало. Для относительно коротких цепей, как в случае ПЭ-2, суммарный заряд может приближаться к нулю. В случае же длинных цепей сверхвысокомолекулярных компонентов, например ПЭ-1, при той же плотности заряда общий суммарный заряд цепи становится значительно выше. Это приводит к проявлению эффекта электростатического отталкивания и, как следствие, аномалиям гидродинамического поведения, проявляющимся в увеличении значений приведенной вязкости с уменьшением концентрации.

Методом динамического лазерного рассеяния света были получены гистограммы распределений частиц по размерам комплекса на основе ПЭ-1-ВЭ в хлороформе (рис. 4).

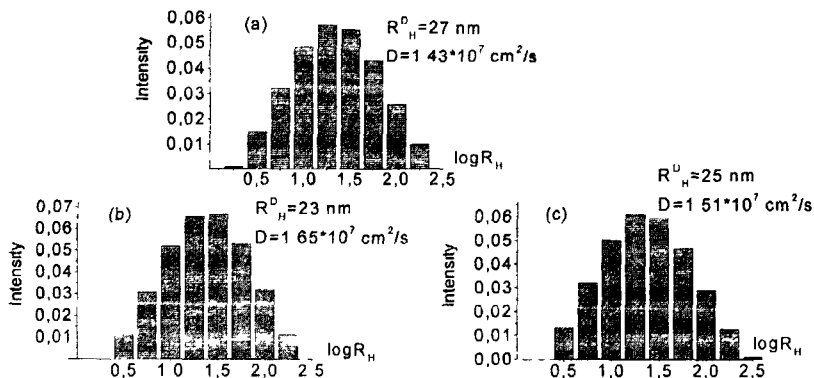


Рис. 4 Гистограммы распределения частиц по размерам комплекса ПЭ-1-ВЭ в хлороформе: Концентрация раствора комплекса (а) – $0,16 \text{ г} \cdot \text{дЛ}^{-1}$; (в) – $0,25 \text{ г} \cdot \text{дЛ}^{-1}$; (с) – $0,34 \text{ г} \cdot \text{дЛ}^{-1}$. Угол рассеяния $\theta = 90^\circ$, $t = 20^\circ \text{C}$.

Видно, что независимо от концентрации раствора комплекса, на гистограммах присутствует один ассиметричный пик, что свидетельствует о присутствии в системе частиц одного типа, характеризующихся средним размером гидродинамического радиуса R_H^D 23-27 нм. Установлено, что

значения коэффициента диффузии стехиометричного комплекса мало изменяются с ростом концентрации, что указывает на отсутствие межцепной ассоциации в растворе СПК в хлороформе. Незначительные различия в коэффициентах диффузии во всем интервале исследуемых концентраций, а также значения гидродинамического радиуса R_H^D свидетельствуют о том, что комплекс представляет собой индивидуальное соединение, не образующего межмолекулярных агрегатов.

Экспериментальные данные, полученные с помощью методов вискозиметрии и аналитической седиментации, позволили рассчитать значения ММ исследуемых комплексов, а также значения гидродинамического радиуса R_H^S (табл. 5).

Представленные в таблице значения M_{Sn} комплексов на основе ПЭ-1 – ВЭ составляют порядка $3,0-4,4 \cdot 10^7$, что находится в хорошем согласии с $M_{расч}$, рассчитанными с учетом ММ исходного ПЭ и состава ПК.

Таблица 5

Молекулярные характеристики гидрофобных комплексов на основе ПЭ-1 в хлороформе

Образец	(φ)	$[\eta]$, дл*г ⁻¹	$S_0 \cdot 10^{13}$, с ⁻¹ *	$M_{Sn} \cdot 10^{-7}$	$M_{расч}$ 10^7	R_H^S , нм
ПЭ-1-ВЭ	0,84	1,72	30,77	3,73	3,20	78
	1,1	4,12	25,45	4,28		115
	1,07	4,31	26,39	4,36		112
ПЭ-1-ДСН	0,8	3,90	24,10	2,97		95
	0,83	4,41	30,39	3,90		108
	1,0	4,10	24,21	4,43		111

* - $t = 20^\circ \text{C}$; $\omega = 30000$ об/мин

Это указывает на отсутствие межмолекулярной ассоциации макромолекул комплекса. Значения радиусов эквивалентных гидродинамических сфер R_H^S составляют порядка 100 нм, что указывает на состояние комплекса в хлороформе в виде набухших, рыхлых клубков. Высокие значения ММ и гидродинамического радиуса R_H^S комплексов позволяют предположить возможность их использования в качестве модификаторов реологических свойств технических жидкостей.

Так как в индивидуальных углеводородах растворения комплексов не наблюдалось, выявление особенностей их гидродинамического поведения проводили в смешанных системах, где одним из компонентов выступал хлороформ, а вторым соответственно один из углеводородов - гексан или толуол.

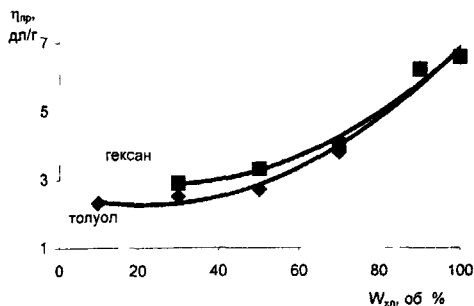


Рис. 5 Зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ растворов комплекса ПЭ-1-ВЭ от содержания хлороформа $W_{хл}$ в составе смешанного растворителя. $C_{ПК}=0,1 \text{ г} \cdot \text{дл}^{-1}$, $t=20^\circ \text{C}$.

Вискозиметрические измерения проводили в широком интервале состава растворителей, причем в системе не наблюдалось фазового разделения при содержании хлороформа 10-90 об %.

Ожидалось, что введение в состав смешанного растворителя углеводородов, имеющих сродство к цепям ПАВ и бензильным группам, будет приводить к сольватации указанных фрагментов и набуханию клубка. Однако, как видно из рис. 5, в смешанных растворителях $\eta_{пр}$ резко уменьшается с увеличением доли углеводорода. Причиной этого явления можно считать существенное ухудшение условий сольватации ионных пар. Влияние этого фактора оказывается более значительным, чем повышение сродства к углеводородным фрагментам комплекса. Поэтому в смешанном растворителе с увеличением доли углеводорода наблюдается компактизация клубка. Следовательно, растворимость комплексов и набухание их клубков в первую очередь обеспечивается ослаблением межionных взаимодействий в структуре комплекса.

Таким образом, установлено, что растворимость и высокие значения чисел вязкости комплексов сверхвысокомолекулярных ПЭ и амфифильных анионов обеспечиваются в условиях сольватации ионных пар и полярных фрагментов протонодонорными растворителями. Аномалии гидродинамического поведения растворов поликомплексов в метаноле и хлороформе, характерные для полиэлектролитов, являющиеся следствием наличия эффективного заряда на цепях даже в относительно неполярных растворителях. Найдено, что значения радиусов эквивалентных гидродинамических сфер R_{II}^S комплексов в хлороформе составляют порядка 100 нм. а ММ полученных комплексов находится в пределах $3,0-4,4 \cdot 10^7$.

2.3 Исследование гидродинамических свойств композиций полимер-коллоидных комплексов на основе сверхвысокомолекулярных катионных полиэлектролитов с маслорастворимыми ПАВ

Оптимизация реологических свойств углеводородных сред проводится с использованием традиционных неполярных полимеров: полиизобутилена, полиалкил(мет)акрилата, полипропилена. Молекулярная масса указанных

полимеров составляет 10^3 - 10^4 , поэтому для повышения вязкости углеводородной среды требуется введение вещества в больших концентрациях (до 25 - 30% масс.)*. Высокая молекулярная масса гидрофобных комплексов позволяет предположить, что СПК могут найти применение в качестве регуляторов реологических свойств органических жидкостей, более эффективных и полифункциональных по сравнению с традиционно используемыми полимерами. При этом увеличение молекулярной массы комплексов будет способствовать повышению эффективности полимерных регуляторов.

Таблица 6

Зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ комплекса в хлороформе от соотношения $[МПАВ] / [СПК]$

Комплекс	ПАВ	Соотношение [МПАВ] / [СПК] (масс.)	$\eta_{пр}^*$ дл*г ⁻¹
ПЭ-1 - ВЭ	стеариновая кислота	0	4,3
		5,0	7,1
		10,0	7,2
	олеиновая кислота	0	4,3
		2,0	2,9
		5,0	3,2
		15,0	4,9
		37,5	7,6
ПЭ-1 - ДСН	стеариновая кислота	0	4,8
		2,0	5,6
		4,0	6,4
	олеиновая кислота	0	4,8
		5,0	6,1
		10,	6,4
		15,0	7,0

$\eta_{пр}^*$ - значение приведенной вязкости в хлороформе при концентрации комплекса $C_{СПК}=0,1 \text{ г*дл}^{-1}$

Для ослабления межмолекулярных внутримолекулярных взаимодействий необходимо экранирование полярных групп за счет их ассоциации с другими амфифильными соединениями, имеющими выраженный гидрофобный характер, например при взаимодействии СПК с маслорастворимыми ПАВ (МПАВ). Такие ПАВ характеризуются низкими значениями гидрофильно - липофильного баланса (ГЛБ), определяющего способность соединений растворяться в органических растворителях. Установлено, что выбранные в качестве МПАВ жирные кислоты и оксиэтилированные производные

* Каплан С.З., Радзевенчук И.Ф. Вязкостные присадки и загущенные масла - Л. Химия, 1982 - 136 с.

олеиновой кислоты (ГЛБ=1-5) образуют устойчивые гомогенные смеси с образцами СПК при $t = 10 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Загущающее действие полимерных присадок выражают через значения относительной, удельной и приведенной вязкости их растворов в индивидуальных растворителях, имитирующих составные части масел, а также в самих маслах. В качестве системы, имитирующей масло, использовали основы масел марок «Волна», «ВМГЗ», полученные на ОАО «Лукойл-ВНП». Данные основы применяют для получения смазочных и гидравлических масел.

В таблице 6 представлено влияние количества добавленного МПАВ в составе композиции на значение приведенной вязкости $\eta_{пр}$ комплексов на основе ПЭ-1 и ПЭ-2 в хлороформе. Как показал эксперимент, введение МПАВ в композицию с комплексом приводит к существенному изменению значений приведенной вязкости. Для всех исследуемых систем характерно возрастание значений $\eta_{пр}$ с увеличением содержания МПАВ в композиции $[\text{МПАВ}] / [\text{СПК}]$ при концентрации $C_{СПК}=0,1\text{ г*дл}^{-1}$. Установлено, что влияние композиции $[\text{МПАВ}] / [\text{СПК}]$ заключается в возрастании значений относительной вязкости углеводородных масел от 1,95 до 2,9 при увеличении содержания МПАВ. Экспериментальные данные исследования вязкостных свойств композиций комплекса и МПАВ приведены в таблице 7.

Таблица 7

Влияние количества маслорастворимых ПАВ на вязкостные свойства комплекса ПЭ-1 – ВЭ в углеводородных маслах*

Масло	МПАВ	Соотношение [МПАВ] / [СПК] (масс.)	$\eta_{отн}$
ВМГЗ	олеиновая кислота	10	1,95
	оксигетилированная олеиновая кислота	5	2,00
		10	2,24
		15	2,34
Волна	олеиновая кислота	10	1,97
	оксигетилированная олеиновая кислота	5	1,88
		10	2,27
		15	2,88

* - $C_{СПК}=0,5\%$ (масс.)

Традиционно используемые в качестве загустителей масел полиизобутилен и полипропилен обеспечивают повышение $\eta_{отн}$ в 1,9-2,3 раза при введении в количестве 2,5-3,0 %, а при содержании 0,5 % увеличение вязкости происходит на 20-30 %. Применение композиции СПК и МПАВ при содержании СПК уже 0,5 % обеспечивает повышение вязкости масел 2-3 раза.

Таким образом, результаты исследования гидродинамических свойств композиций полимер - коллоидных комплексов на основе сверхвысокомолекулярных катионных полиэлектролитов с маслорастворимыми ПАВ свидетельствуют о том, что введение МПАВ в состав композиции

приводит к сольватации ионных пар и полярных фрагментов, что, в свою очередь, обеспечивает растворимость поликомплексов в углеводородных средах и повышение вязкости в 2 - 3 раза.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности синтеза стехиометричных гидрофобных комплексов сверхвысокомолекулярного поли-N,N-диметил-N-бензилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорида и амфифильных анионов различной природы, обладающих $MM\ 3.0-4.4 \cdot 10^7$ и растворимых в органических растворителях, что позволяет предложить их использование в качестве модификаторов реологических свойств технических жидкостей (смазочных масел, гидравлических жидкостей).
2. Исследование концентрационных условий получения гидрофобных комплексов методами турбидиметрии, гравиметрии и элементного анализа выявило, что наличие объемного бензильного радикала в структуре ПЭ определяет возможность получения гидрофобного комплекса состава $\varphi=0,8-1,1$ при соотношении исходных реагентов $Z=1,0-3,0$ с выходом 68-86 %.
3. Изучение гидродинамических свойств растворов гидрофобных комплексов в хлороформе и метаноле показало, что протондонорная способность подобных растворителей в условиях сольватации ионных пар и полярных фрагментов, способствует растворимости и высоким значениям чисел вязкости комплексов. Установлено, что растворы СПК в хлороформе и метаноле проявляют аномалии гидродинамического поведения характерные для полиэлектролитов.
4. Исследовано влияние МПАВ на гидродинамические параметры растворов комплексов в хлороформе, и выявлен эффект увеличения приведенной вязкости $\eta_{пр}$ в 1.5-2.0 раза за счет сольватации ионных пар и полярных фрагментов в структуре комплекса.
5. Показано, что композиции на основе полученных СПК и МПАВ растворимы в углеводородных средах (основы масел марки «Волна», «ВМГЗ», ОАО «Лукойл-ВНП») и обеспечивают повышение вязкости среды в 2-3 раза, что позволяет предложить их использование в качестве модификаторов реологических свойств технических жидкостей.

Публикация результатов: результаты проведенных исследований опубликованы в следующих работах:

1. Синтез стехиометричных комплексов катионных полиэлектролитов с амфифильными анионами / Ковалева О.Ю., Навроцкий В.А., Шулевич Ю.В., Ковалева О.Н., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.-2004.-Вып. 1, №2.-С. 133-139.
2. Взаимодействие поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата с додецилсульфатом натрия / Шулевич Ю.В., Навроцкий А.В., Ковалева О.Ю., Богданова Ю.Н., Навроцкий В.А., Новаков И.А. // Изв. ВолгГТУ.

2. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.-2004.-Вып. 1, №2.-С. 120-125.
3. Синтез стехиометричных комплексов катионных полиэлектролитов с амфифильными анионами различной природы / Шулевич Ю.В., Новаков И.А., Навроцкий А.В., Навроцкий В.А., Ковалева О.Ю. // Полимеры-2004: Тез. докл. Третьей Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 27января-1февраля 2004 г. / МГУ.- Москва, 2004.-С.
4. Формирование полимер-коллоидных комплексов на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата / Шулевич Ю.В., Новаков И.А., Навроцкий А.В., Навроцкий В.А., Ковалева О.Ю. // Полимеры-2004: Тез. докл. Третьей Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 27января-1февраля 2004 г. / МГУ.- Москва, 2004.-С.
5. Особенности гидродинамического поведения стехиометричных комплексов полиэлектролит-ПАВ в органических средах / Ковалева О.Ю., Шулевич Ю.В., Навроцкий В.А. // Научные химические технологии 2004: Тез. докл. X Международной научно-технической конференции, Волгоград, 7-10 сентября 2004 г./ ВолгГТУ.- Волгоград, 2004.-С. 126-127.
6. Полимеризация ионогенных мономеров в растворах поверхностно-активных веществ / Шулевич Ю.В., Ковалева О.Ю., Новаков И.А. // Научные химические технологии 2004: Тез. докл. X Международной научно-технической конференции, Волгоград, 7-10 сентября 2004 г./ ВолгГТУ.- Волгоград, 2004.-С. 40-41.
7. Полимер-коллоидные комплексы в процессах флокуляции жиродержащих дисперсий / Шулевич Ю.В., Навроцкий А.В., Ковалева О.Ю., Новаков И.А. //Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. XI-международной конференции студентов и аспирантов, Казань, 24-26 мая 2005 г. / КГТУ.- Казань, 2005.-С.77.
8. Химия и физика водорастворимых высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие. Доп. УМО по образов. в обл. хим. технологии и биотехнологии / Навроцкий А.В., Крюкова Я.М., Дрябина С.С., Котляревская О.О., Ковалева О.Ю., Шулевич Ю.В., Навроцкий В.А.; под ред. чл.-кор. РАН, д-ра хим. наук, проф. И.А. Новакова / Волгоград. гос. техн. ун-т, Волгоград, 2003. - 84 с.

Подписано в печать 25.05.2005 г. Заказ № 396 .

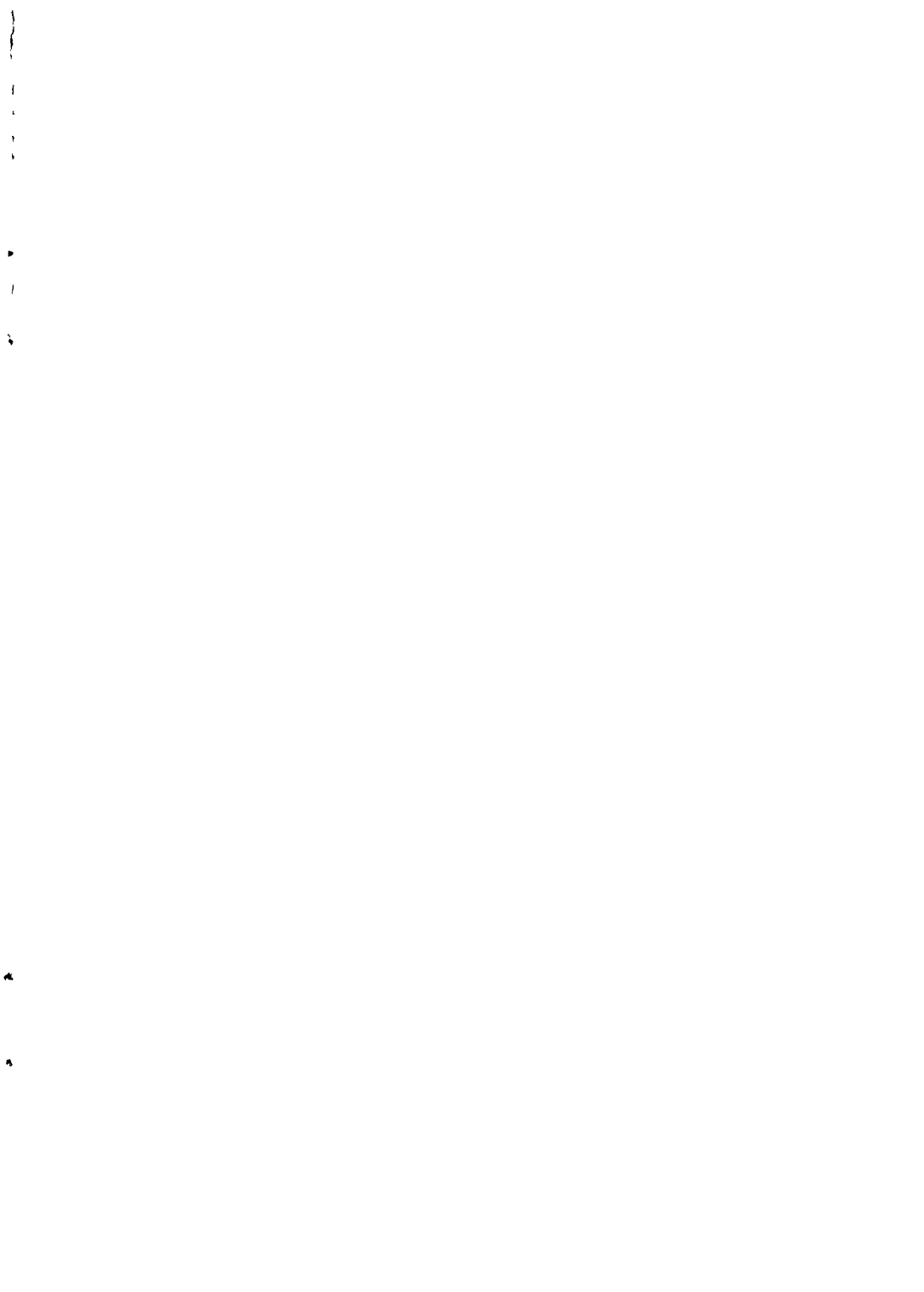
Тираж 100 экз. Печ. л. 1,0.

Формат 60×84 1/16. Бумага писчая. Печать офсетная.

Типография РПК «Политехник»

Волгоградского государственного технического университета

400131, Волгоград, ул. Советская, 35



№ 1 1 1 2 9

РНБ Русский фонд

2006-4

6276