

Фізична хімія

УДК 541.54.41.621.798.37

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТА В'ЯЗКІСТЬ ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИНІВ КОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ

В. Дутка^{1*}, Г. Мідяна², Ю. Дутка²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
*e-mail: vdutka@ukr.net;

²Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

Синтезовано кополімери на основі малеїнового ангідриду та вінілового мономеру, мономерні ланки в яких чергуються. У водних розчинах ангідридна ланка здатна до реакції гідролізу, при цьому утворюються кополімери малеїнової кислоти. Такі полімери можна використовувати як захисні колоїди для мінеральних дисперсних систем. У наших дослідках вивчали електропровідність та в'язкість кополімеру малеїновий ангідрид–метакрилова кислота (ММК). В'язкість водно-органічних розчинів залежить від ступеня нейтралізації карбоксильних груп (α). Електропровідність розчинів ММК характеризується мінімумом при α рівному 20 %. За збільшення ступеня нейтралізації карбоксильних груп проходить перехід компактної глобули ММК у макромолекулярний клубок. Знайдено зміну енергії Гіббса за такого переходу.

Ключові слова: кополімери малеїнового ангідриду, в'язкість, електропровідність, зміна енергії Гіббса.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.243>

1. Вступ

Кополімери на основі малеїнового ангідриду можна успішно застосовувати для стабілізації дисперсних систем та модифікації [1, 2]. Для успішного проведення модифікації кополімерів на основі малеїнового ангідриду потрібно мати інформацію про конформаційний стан макромолекул у розчині. Таку інформацію можуть дати досліді з дослідження в'язкості, електропровідності та зміни енергії Гіббса під час конформаційних перетворень кополімерів. Другою широкою областю застосування є використання йоногенних полімерів як захисних колоїдів дисперсних систем [3–5]. Для ефективного використання полімерів важливо знати в'язкість та електропровідність розчинів. Водорозчинні йоногенні полімери можна використовувати для одержання наносистем [6–8]. Такі полімер-полімерні композити можна використовувати як хемо- та біосенсиори.

2. Матеріали та методика експерименту

Ми синтезували кополімери на основі малеїнового ангідриду з різними вініловими мономерами. Як відомо, малеїновий ангідрид не утворює гомополімерів, проте здатний вступати в реакції кополімеризації, під час яких утворюються полімерні продукти мономерні ланки, в яких чергуються [9, 10]. У всіх випадках за одержання кополімерів мольне співвідношення малеїновий ангідрид–вініловий мономер становило 1:1. Синтез кополімерів вели в різних органічних розчинниках, використовуючи як ініціатор пероксид бензоїлу. Концентрація ПБ у всіх дослідах становила 0,05 моль/л. Мономери перед полімеризацією очищали та фракціонували у вакуумі. Для одержання кополімерів використовували вінілацетат (ВА), метакрилову кислоту (МАК), бутилакрилат (БА), бутилметакрилат (БМАК), стирен (СТ). Малеїновий ангідрид перед кополімеризацією перекристалізовували з хлороформу. Полімери синтезували в середовищі бензолу, етилацетату, діоксану за температури 348 К. Унаслідок синтезу було отримано кополімери стирен–МА (СМА), вінілацетат–МА (ВМА), метакрилова кислота–МА (ММА), бутилакрилат–МА (БМА) та бутилметакрилат–МА (БММА). Характеристичну в'язкість кополімерів СМА, БМА, БММА, ВМА визначали при 303 К з розчину діоксану. Умови синтезу та деякі фізико-хімічні властивості одержаних кополімерів наведено в табл. 1. Характеристичну в'язкість поліметакрилової кислоти (ПМАК) та кополімеру ММА визначали при 303 К, використовуючи як розчинник 0,002 н розчин НСІ. Числові значення характеристик в'язкостей отриманих полімерів наведено в табл. 1. Кислотні числа знайдені для синтезованих кополімерів, близькі до теоретично розрахованих величин, що свідчить про те, що під час кополімеризації отримують продукти, мономерні ланки в яких чергуються.

У водних розчинах ланка малеїнового ангідриду вступає в реакцію гідролізу, утворюючи кополімери малеїнової кислоти.

Таблиця 1

Умови проведення кополімеризації та деякі фізико-хімічні властивості одержаних кополімерів

Table 1

Conditions for copolymerization and some physicochemical properties of the obtained copolymers

Кополімер	Розчинник	Вихід полімеру, %	[η], дл/г	Кислотне число		Температура склування
				Знайдено	Розраховано	
ММА	діоксан	85	0,019	872	913	–
БМА	бензен	85	0,080	520	496	29
ВМА	етилацет	84	0,240	712	609	184
БММА	діоксан	80	0,071	541	466	42
СМА	бензен	82	0,363	530	554	120
ПМАК	діоксан	75	0,029	638	651	–

Варто зазначити, що кополімери, до складу макромолекул яких входять мономерні ланки вінілацетату, бутилакрилату, бутилметакрилату, нестійкі у водних розчинах, оскільки їхні ефірні групи можуть вступати в реакцію гідролізу, тому в наших дослідках їх не розглядали. Ми дослідили в'язкість та електропровідність водних та водно-органічних розчинів ММА. Нейтралізацію карбоксильних груп у макромолекулі кополімеру проводили, додаючи у розчин мікропіпеткою розраховану кількість водного розчину КОН. В'язкість розчинів визначали при 298 К, використовуючи віскозиметр Уббелодє. Електропровідність водно-органічних розчинів визначали за стандартною методикою [11]. Зміни енергії Гіббса за конформаційних перетворень кополімерів визначали за методикою [12].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Як ПМАК, за невисоких ступенів нейтралізації, так і макромолекули кополімеру, ММА мають компактний вигляд глобули. За нейтралізації 20 % карбоксильних груп відносна в'язкість розчину суттєво зростає, досягаючи максимуму за значень α , що дорівнюють 40–50 %. Подальша нейтралізація карбоксильних груп не впливає на в'язкість розчину. За високих ступенів нейтралізації (α) простежується деяке зменшення відносної в'язкості розчинів. Органічний розчинник, доданий до водних розчинів, впливає на величину збільшення відносної в'язкості за зміни α . Величина η зростає у ряду етиловий спирт–вода, ацетон–вода, ДМФА–вода. Відносна в'язкість ММА найбільше зростає у воді та максимум на залежності η від ступеня нейтралізації зміщується до 70–80 % (рис. 1).

Отже, розчинник, який використовують під час вивчення відносної в'язкості, впливає на розмір макромолекулярного клубка ММА.

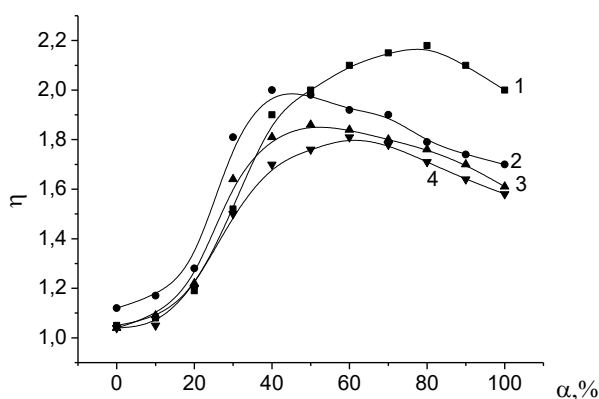


Рис. 1. Залежність відносної в'язкості розчинів кополімерів метакрилової кислоти та малеїнового ангідриду (ММА) від ступеня нейтралізації карбоксильних груп.

Концентрація кополімеру – 0,4 г/дл. Температура – 298 К. Розчинник: 1 – вода; 2 – ДМФА–вода (1:3); 3 – ацетон–вода (1:3); 4 – етанол–вода (1:3)

Fig. 1. Dependence of the relative viscosity of solutions of copolymers of methacrylic acid and maleic anhydride (MMA) on the degree of neutralization of carboxyl groups.

The concentration of the copolymer is 0.4 g/dL. Temperature – 298 K. Solvent: 1 – water; 2 – DMF–water (1:3); 3 – acetone–water (1:3); 4 – ethanol–water (1:3)

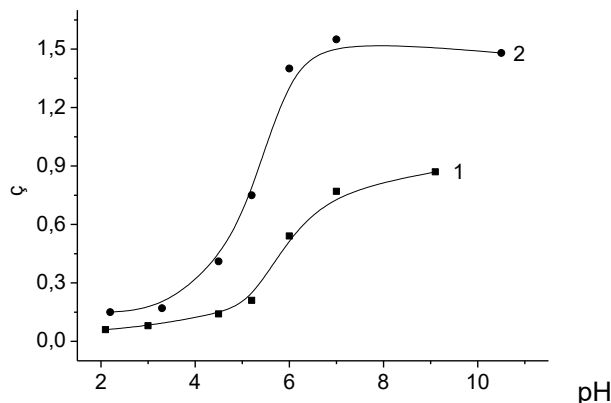


Рис. 2. Залежність в'язкості кополімеру MMA від pH водного розчину.

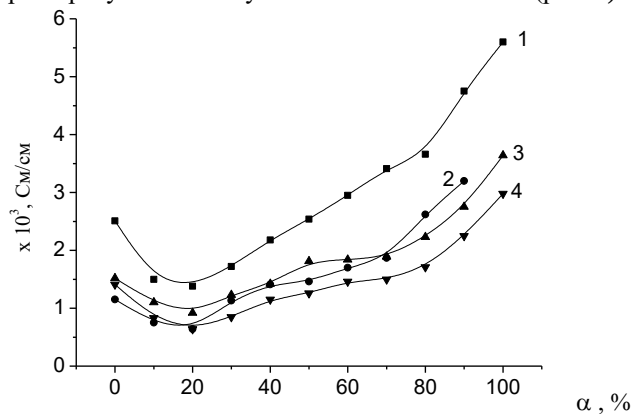
Концентрація кополімеру, г/дл: 1 – 0,5; 2 – 1,0

Fig. 2. Dependence of the viscosity of the MMA copolymer on the pH of the aqueous solution.

Copolymer concentration, g/dl: 1 – 0.5; 2 – 1.0

Вивчення зміни відносної в'язкості від pH розчину наведено на рис. 2. Розгортання макромолекулярного клубка MMA відбувається за зміни pH від 4 до 7 (рис. 2), при цьому на числові значення в'язкості впливає концентрація кополімеру в розчині. Отримані результати свідчать про те, що макромолекули зі зростанням α переходять з глобулярної форми до макромолекулярного клубка. Згідно з отриманими даними цей перехід спостерігається при pH = 4–7 (рис. 2).

Дослідження електропровідності водних та водно-органічних розчинів MMA наведено на рис. 3. Залежність питомої електропровідності (χ) від ступеня нейтралізації кислотних груп характеризується мінімумом за значень $\alpha = 20\%$ (рис. 3).

Рис. 3. Залежність питомої електропровідності від ступеня нейтралізації карбоксильних (α) груп молекул кополімеру метакрилової кислоти та малеїнового ангідриду.

Концентрація кополімеру – 0,4 г/дл. Температура – 298 К. Розчинник: 1 – вода;

2 – ДМФА–вода (1:3); 3 – ацетон–вода (1:3); 4 – етанол–вода (1:3)

Fig. 3. Dependence of specific electrical conductivity on the degree of neutralization of carboxyl (α) groups of molecules of a copolymer of methacrylic acid and maleic anhydride.

The concentration of the copolymer is 0.4 g/dl. Temperature – 298 K. Solvent: 1 – water;

2 – DMF–water (1:3); 3 – acetone–water (1:3); 4 – ethanol–water (1:3)

Збільшення α приводить до зростання електропровідності. Склад водно-органічного розчинника впливає на питому електропровідність. За концентрації кополімеру 0,4 г/дл та температури 298 К найбільше зростання простежується для води. Для водно-органічних розчинників зростання питомої електропровідності зменшується у ряду ДМФА–вода; ацетон–вода та етанол–вода. Отримані результати засвідчують, що за невеликих значень α полімерна матриця зв'язує рухливі катіони K^+ , які вносять найбільший вклад у електропровідність. Вклад полімерної матриці у загальну електропровідність невеликий, оскільки рухливість макромолекул полімеру у розчині незначна. Як і варто було очікувати, на величини питомої електропровідності впливає концентрація кополімеру у розчині (рис. 4).

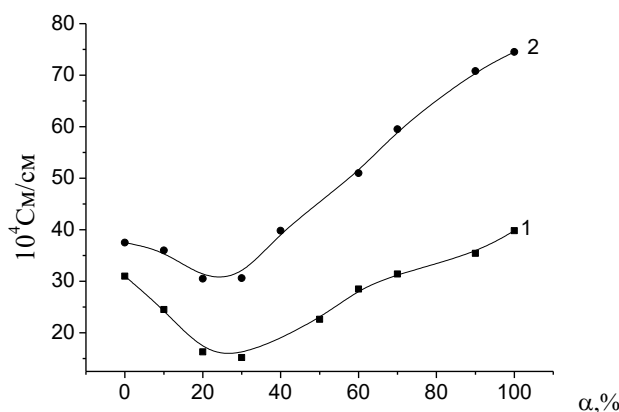


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності водних розчинів ММА від ступеня нейтралізації карбоксильних груп. Концентрація кополімеру, г/дл: 1 – 0,5; 2 – 1,0
Fig. 4. Dependence of the specific electrical conductivity of aqueous MMA solutions on the degree of neutralization of carboxyl groups. Copolymer concentration, g/dL: 1 – 0.5; 2 – 1.0

Залежність в'язкості та електропровідності розчинів ММА від ступеня нейтралізації залежить від складу розчинника. У водних розчинах зміна в'язкості та електропровідності з ростом α – максимальна. Додавання до водного розчину органічного розчинника зменшує як в'язкість, так і електропровідність. Залежності в'язкості та електропровідності ПМАК від ступеня нейтралізації карбоксильних груп суттєво відрізняються від аналогічних залежностей ММА. За ступенів нейтралізації 10–30 % карбоксильних груп макромолекул ММА простежується мінімум електропровідності, а подальше зростання α приводить до зростання електропровідності. Зазначені досліді свідчать про вплив на розмір макромолекулярного клубка реакційного середовища що своєю чергою впливатиме на процес модифікації кополімерів пероксидами чи іншими реагентами. Для підтвердження цього висновку ми визначили характеристичні в'язкості та зміну енергії Гіббса під час конформаційного переходу макромолекул ПМАК та ММА. Отримані результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристичні в'язкості кополімеру MMA та ПМАК у водно-органічних середовищах та зміна енергії Гіббса конформаційного переходу у цих умовах

Table 2

Characteristic viscosities of the MMA and PMAC copolymer in water–organic media and the change in the Gibbs energy of the conformational transition under these conditions

Розчинник	ПМАК		MMA	
	[η], дл/г	ΔG , кДж/моль	[η], дл/г	ΔG , кДж/моль
ДМФА	2,80	0,388	1,20	0,640
Етанол	0,23	0,361	1,05	1,070
Ацетон	1,80	0,313	0,87	1,285
Діоксан	0,51	0,348	0,44	2,186
ДМСО	0,12	0,342	–	–
Метанол	0,27	0,385	–	–

Вивчення в'язкості та електропровідності свідчать про те, що конформаційний перехід кополімеру MMA простежується за нейтралізації 20–40 % карбоксильних груп. Характеристичні в'язкості MMA, які зв'язані з розміром макромолекулярного клубка у розчині, лежать у межах від 1,20 для дослідів у ДМФА до 0,44 для експериментів у діоксані. Водночас числове значення зміни енергії Гіббса під час конформаційного переходу збільшується за зменшення розміру макромолекулярного клубка у розчині. Досліди, за цих самих умов, для ПМАК свідчать про вплив розчинника на числове значення характеристичної в'язкості (табл. 2). Числове значення [η] для розчину ПМАК у ДМФА найбільше і становить 2,80 дл/г, тоді як для розчину в ДМСО числове значення характеристичної в'язкості дорівнює всього 0,12 дл/г. Числове значення зміни енергії Гіббса для конформаційного переходу ПМАК практично не залежить від природи реакційного середовища і знаходиться в межах від 0,388 до 0,313 кДж/моль. Результати вивчення впливу температури на числове значення зміни енергії Гіббса під час конформаційного переходу наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Термодинамічні характеристики конформаційного переходу макромолекул кополімеру MMA; концентрація кополімеру 1 г/дл

Table 3

Thermodynamic characteristics of the conformational transition of MMA copolymer macromolecules; copolymer concentration 1 g/dl

Температура, К	$\Delta G_{\text{конф}}$, Дж/осн. моль	ΔH , Дж/осн. моль	ΔS , Дж/осн. моль К
293	1036	1520	1,65
303	804	1520	2,36
313	553	1520	3,09
323	559	1520	2,98

З ростом температури числові значення величин $\Delta G_{\text{конф}}$ зменшуються, а величини ΔH не змінюються. Величини ΔS зростають з 1,63 до 3,09 за росту температури з 293 до 323 К (табл. 3).

4. Висновки

На основі отриманих досліджень можна стверджувати, що середовище суттєво впливає на конформаційний стан макромолекул та їх електропровідність та в'язкість. Органічний розчинник впливає на розмір макромолекулярного клубка у розчині. У водно-органічних середовищах електропровідність та в'язкість кополімеру ММК менша, ніж у воді. Розраховано зміну енергії Гіббса під час конформаційного переходу.

1. Dutka V. S., Derkach Yu. V., Sikhovska N. M. Peroxidized copolymers of styrene and maleic anhydride // Ukr. Chem. J. 2008. Vol. 74, No. 12. P. 113–117 (in Ukrainian).
2. Dutka V., Oshchapovska N. Thermal decomposition of the peroxide bonds in polymers // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2022. Vol. LXX. P. 110–118.
DOI: <https://doi.org/10.37827/ntch.2020.70.110>
3. Goodwine J. Colloids and interaction with surfactants and polymer. John Wiley&Sons Ltd. 2009.
4. Burka O., Fedushynska L., Yaremko Z., Soltys M. Aggregative–sedimentation stability of titanium dioxide suspensions in binary solution of polymethacrylic acid and surfactants // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2012. Iss. 53. P. 400–407.
5. Zakordonski V., Sachcj A., Soltys M., Holod T. Intermolecular interaction and aggregative stability of titanium dioxide in mixed polymethacrylic acid-sodium dodecylbenzenesulfonate solution // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2012. Iss. 53. P. 275–284.
6. Dutka V. S., Kovalskiy Ya. P., Khamar O. O., Halechko H. M. Nanocomposites of polyaniline and polymethacrylic acids // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2023. Vol. 767, No 1. P. 79–85. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.222859>
7. Khamar. O., Dutka V., Yatsyshyn M., Kovalskiy Ya. Electrical conductivity and thermal stability of polyaniline and water-soluble polymer nanocomposites // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2024. Vol. 767, No.10. P. 269–275.
DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2348287>
8. Dutka V. S., Kovalskiy Ya. P. Molecular modeling of polyaniline macromolecules and physic-chemical properties of composites on their basis // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2022. Vol. 750, No. 1. P. 42–49. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073035>
9. Huang J., Turner R. Recent advances in alternating copolymers. Synthesis modifications and applications of precision polymers // Polymer. 2017. Vol. 116. P. 572–586. DOI: <https://doi.org/10.1016/polymer2017.01.020>
10. Bag S., Ghosh S., Paul S. et al. Styrene-maleimide/maleic anhydride alternating copolymers: Recent advances and perspectives // Macromol. Rapid Commun. 2021. Vol. 42, No. 23. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.2021.00501>
11. Kovalchuk E., Reshetniak O. Physical chemistry. Publishing center at Ivan Franko. Lviv National Univ. Lviv, 2008. P. 450.
12. Ostapovych B., Hertsyk O., Kovalyshyn Ya. Laboratory works on the chemistry of high molecular compounds. Publishing center at Ivan Franko Lviv National University. 2019. P. 278.

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND VISCOSITY
OF AQUEOUS-ORGANIC SOLUTIONS
OF COPOLYMERS BASED ON MALEIC ANHYDRIDE**

V. Dutka^{1*}, G. Midyana², Yu. Dutka²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net;

²*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko
of the National Academy of Science of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine*

Copolymers based on maleic anhydride with alternating monomer links were synthesized. In aqueous solutions, the anhydride chain is capable of a hydrolysis reaction, while maleic acid copolymers are formed. Such polymers can be used as protective colloids for mineral dispersion systems. In our experiments, we studied the electrical conductivity and viscosity of the maleic anhydride-methacrylic acid (MMA) copolymer. The viscosity of aqueous-organic solutions depends on the degree of neutralization of carboxyl groups (α). The electrical conductivity of MMK solutions is characterized by a minimum at α equal to 20 %. When the degree of neutralization of carboxyl groups increases, the transition of a compact globule of MMK into a macromolecular ball takes place. The change in Gibbs energy at such a transition was found.

Keywords: maleic anhydride copolymer, viscosity, electrical conductivity, Gibbs energy change.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024
Прийнята до друку 21.01.2025