

# СОСТАВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

О. В. Шахно

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в различных странах проявляется повышенный интерес к полимерам, способным абсорбировать воду в количествах, в сотни и тысячи раз превышающих их собственную массу. К числу таких полимеров относятся полиэлектролитные гидрогели (ПЭГГ), которые получают путем сшивания макромолекул полиэлектролитов. ПЭГГ находят широкое применение в различных областях, в том числе в медицине, сельском хозяйстве, а также при добыче нефти [1].

Формирование трехмерной структуры в макромолекулах полиэлектролитов осуществляется различными способами. Обычно узлы сетки имеют ковалентную природу, однако возможно и образование поперечных связей координационной природы с участием катиона металла в качестве комплексообразователя и функциональных групп полимера в качестве лигандов [2]. В нефтедобыче часто используются ПЭГГ на основе сульфированного полиакриламида (СПАА), которые формируются в пластовых условиях при взаимодействии исходного полимера со специально вводимыми добавками солей поливалентных металлов, чаще всего ацетата Cr(III) (АХ).

Состав комплексных соединений в ПЭГГ на основе СПАА до настоящего времени достоверно не установлен. В то же время, очевидно, что для получения ПЭГГ с заданными свойствами необходимо знать, с какими именно функциональными группами СПАА и в каком количестве взаимодействует комплексообразователь.

Целью данной работы явилось определение состава комплексных соединений в ПЭГГ на основе СПАА, сшитого АХ.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования были СПАА марки AN-125 VLM производства фирмы SNF Floerger (Франция), а также ПЭГГ на его основе, полученные при использовании АХ в качестве сшивающего агента. Исследованный СПАА представлял собой анионный водорастворимый терполимер акриламида с акрилатом натрия и натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты со средневязкостной молекулярной массой,

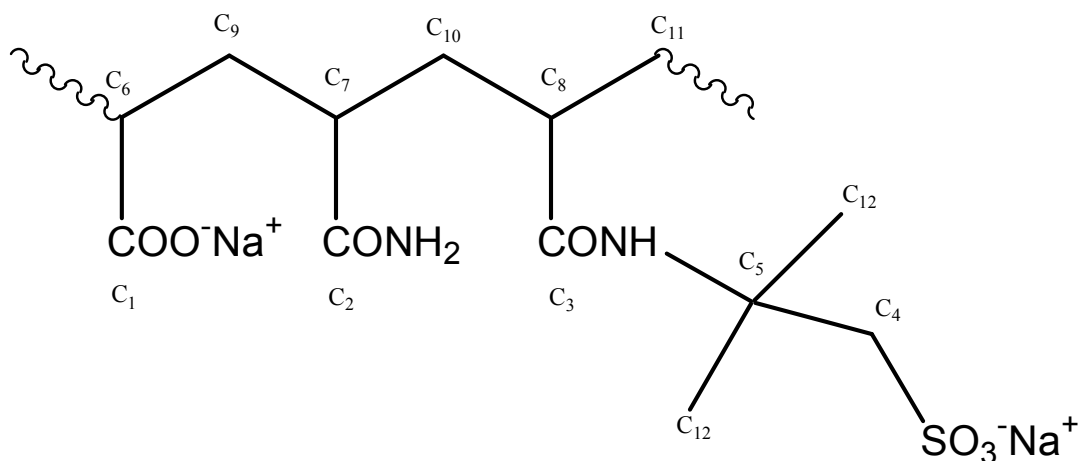
равной  $2 \cdot 10^6$  Да. В работе использовали АХ производства ЗАО «Петрохим» (Россия) в виде 44 %-ного водного раствора.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре Avance – 500 Bruker с рабочей частотой на ядрах  $^{13}\text{C}$  125,8 МГц.

Для записи спектров готовились 10 %-ные растворы СПАА в дейтерированной воде. При получении ПЭГГ к раствору СПАА добавляли АХ в мольном соотношении  $\text{Ct (III)} : \text{COO}^-$ , равном 1 : 3. Для отнесения линий были записаны также спектры с переносом поляризации. Содержание функциональных групп в СПАА определяли по интегральной интенсивности (I) линий, которые обусловлены химическим сдвигом  $\delta$  атомов углерода, входящих в состав этих групп. Относительная ошибка определения содержания функциональных групп не превышала 7 % с надежностью 0,95.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В цепи СПАА присутствуют 12 разновидностей атомов углерода:



Анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  водных растворов СПАА позволил отнести наблюдаемые сигналы к атомам углерода в определенных химических группировках макромолекул СПАА, а также определить содержание различных функциональных групп в исходных СПАА (таблица). По этим данным в СПАА содержится 3 мол. % карбоксилатных групп и 22 мол. % групп  $\text{CONHR}$ , где  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ .

Таким образом, карбоксилатные группы в составе СПАА присутствуют в количестве, значительно меньшем по сравнению с количеством других функциональных групп. Однако вследствие большой длины полимерной цепи число карбоксилатных групп, приходящихся на одну макромолекулу, достигает нескольких сотен.

**Изменения величин химического сдвига и относительной интенсивности сигналов атомов С в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  10 %-ных водных растворов СПАА при формировании ПЭГГ**

Атом С <sup>1)</sup>	Группа, в состав которой входит данный атом С	δ, м.д.		I	
		СПАА	ПЭГГ на его основе	СПАА	ПЭГГ на его основе
C <sub>1</sub>	COO <sup>-</sup>	183,9	-	0,03	0
C <sub>2</sub>	CONH <sub>2</sub>	180,9	180,9	0,74	0,77
C <sub>3</sub>	CONHR <sup>2)</sup>	177,2	177,2	0,22	0,22
C <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> в R	58,9	58,9	0,22	0,22
C <sub>5</sub>	С в R	53,7	53,7	0,27	0,23
C <sub>6-8</sub>	CH	43,3	43,3	1,02	0,99
C <sub>9-11</sub>	CH <sub>2</sub> в главной цепи	36,4; 37,5	36,4; 37,5	1,00	0,94
C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> в R	27,9	27,9	0,45	0,45
	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> в ацетат-ионе	-	23,5	-	0,03

Примечание 1 – В соответствии со структурной формулой СПАА

Примечание 2 – R = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>

Отличие в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  СПАА и ПЭГГ на его основе заключается в следующем: во-первых, отсутствуют линии, относящиеся к атомам углерода С<sub>1</sub> в карбоксилатной группе, во-вторых появляются слабо интенсивная линия при 23,5 м.д., в-третьих, происходит уширение тех линий, которые присутствовали в спектрах несшитого СПАА и сохранились в этих же областях спектров ПЭГГ.

Исчезновение линий, относящихся к атомам углерода карбоксилатной группы, обусловлено сильным изменением величин химического сдвига соответствующих атомов углерода в результате взаимодействия катиона Cr(III) с атомом кислорода карбоксилатной группы. Подобное явление наблюдалось ранее в системе Со(II) – поли(D-глутаминовая кислота) и объяснялось формированием макромолекулярного металлокомплекса (ММК) с участием карбоксилатной группы боковой цепи полиаминокислоты [3]. Отсутствие сигнала атома углерода карбоксилатной группы ацетат-иона в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПЭГГ на основе СПАА связано, по-видимому, с тем, что соответствующая линия перекрывается с линией атома С<sub>2</sub> амидной группы СПАА. Последняя отличается от линии атома С<sub>2</sub> амидной группы СПАА большей шириной. Наконец, уширение линий указывает на неспецифические взаимодействия, приводящие только к изменению времен релаксации углеродных атомов. Амидная группа, а также группа CONHR, где R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, не участвуют в формировании ММК, о чем свидетельствует отсутствие измене-

ний величин химического сдвига соответствующих атомов углерода при добавлении АХ к растворам СПАА.

Исчезновение в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  линии принадлежащей атому  $\text{C}_1$  карбоксилатной группы, при неизменности величин химического сдвига и интенсивности сигналов, относящихся к атомам углерода других функциональных групп, свидетельствует о том, что ММК, который выполняет функцию узла трехмерной сетки, включает катион  $\text{Cr}(\text{III})$  и карбоксилатные функциональные группы терполимера. Другие функциональные группы СПАА не участвуют в формировании ММК. Возможной причиной лучшей комплексообразующей способности карбоксилатной группы по сравнению с сульфогруппой может быть расположение карбоксилатной группы в макромолекуле на более коротком расстоянии от главной цепи, что снижает ее подвижность и обуславливает меньшую потерю энтропии при комплексообразовании.

Результаты выполненного эксперимента показали, что при исходном отношении  $\text{Cr}(\text{III}) : \text{COO}^-$  в растворе, равном 1 : 3, после гелеобразования в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается полное исчезновение линии, относящейся к атому  $\text{C}_1$  карбоксилатной группы СПАА. Исходя из этого, а также учитывая данные, представленные в *таблице*, можно сделать вывод о том, что состав образующегося ММК входит один атом  $\text{Cr}(\text{III})$  и три карбоксилатные группы. Такой же состав ММК сохранится и при исходном отношении  $\text{Cr}(\text{III}) : \text{COO}^-$ , меньшем 1 : 3.

Наиболее вероятная схема формирования ПЭГГ заключается во взаимодействии комплекса  $\text{Cr}(\text{III})$ , содержащего шесть молекулы воды, с карбоксилатными группами трех различных макромолекул. Связывание двух карбоксилатных групп одной макромолекулы с одним и тем же катионом  $\text{Cr}(\text{III})$  маловероятно, поскольку исходные цепи находятся в распрямленной конформации. В предложенной схеме формирования ПЭГГ карбоксилатные группы выступают в качестве бидентатного лиганда.

Возможно также равновесие между бидентатной и монодентатной формой карбоксилатной группы макромолекул, входящей в состав ММК на основе катиона  $\text{Cr}(\text{III})$ , обусловленное лигандным обменом под действием молекул воды. Участие карбоксилатной группы в качестве бидентатного лиганда более вероятно, поскольку в этом случае будет проявляться хелатный эффект [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (X13K-059).

Автор выражает искреннюю признательность д.х.н. профессору Л. П. Крулю и к.х.н. доценту Е. Д. Скаковскому за ценные замечания при обсуждении результатов.

## Литература

1. Куренков В. Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 48–53.
2. Круль Л. П. [и др.]. Полиэлектrolитные гидрогели на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76, вып. 7. С. 1172–1175.
3. Iwaki O., Hikichi K., Kaneko M. An NMR study of a poly(glutamic acid) metal complex // Polym. J. 1973. Vol. 4, № 6. P. 623–627.
4. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. М: Высшая школа, 2007. Т. 2.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕМБРАНЫ НА РАБОЧИЙ ДИАПАЗОН ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ $H^+$ -СЭ НА ОСНОВЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ АМИННОГО ХАРАКТЕРА

А. Г. Короткая

### ВВЕДЕНИЕ

Коррозия – самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием окружающей среды, часто сопровождающийся изменением рН в широких пределах (от 2 до 12). Использование локальных техник исследования поверхности, например, техники сканирующего ион-селективного электрода (scanning ion-selective electrode technique, SIET) дает возможность в режиме реального времени контролировать изменение состава среды над очагами коррозии, позволяет глубже понять механизмы коррозии и наметить новые пути к созданию коррозионно стойких покрытий [1]. Сенсоры, используемые в методе SIET, представляют собой стеклянные капилляры с диаметром выходного отверстия 1–2 мкм, заполненные ион-селективной мембраной (коктейлем). Электроды на основе нейтральных переносчиков аминного характера, селективные к  $H^+$ , известны давно [2], однако коммерчески доступные коктейли для  $H^+$ -селективных микроэлектродов ( $H^+$ -СЭ) на основе тридециламина и 4-нанодецилпиридина характеризуются диапазоном функционирования (рН 4,5-11 и 2-9 соответственно) [3] недостаточным для проведения коррозионных исследований.

В [4] было показано, что отклонение функции  $H^+$ -СЭ от линейной в кислой области обусловлено экстракцией ассоциата иона водорода с анионом в фазу мембраны, в щелочной среде – вытеснением водорода из мембраны посторонними катионами. При этом основность амина, используемого в качестве нейтрального переносчика, является главным фактором, влияющим на протекание этих процессов: чем меньше основность нейтрального переносчика, тем при меньших значениях рН начинает активно протекать экстракция анионов, с другой стороны, чем вы-