

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ

Химический факультет

Кафедра химической физики и химии высокомолекулярных соединений

ВЫПУСКНАЯ РАБОТА

**ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ НЕИОННЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА С ПОЛИАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТОЙ**

Исполнитель
студент 4 курса

С.Н. Шмаков

Научный руководитель
д.х.н., профессор

"14" июня 2003г. Г.А. Мун

Нормоконтролер

"___" июня 2003г. О.Г. Ковтунец

Допущена к защите

Зав. каф. химической физики
и химии высокомолекулярных
соединений, д.х.н., профессор

"16" июня 2003г. З.С. Нуркеева

Алматы 2003

РЕФЕРАТ

Выпускная работа изложена на 38 страницах, содержит 17 рисунков, 51 литературный источник, приложение.

Ключевые слова: ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ, ПОЛИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Объекты исследования: гомо- и сополимеры на основе 2-гидроксиэтилакрилата и их интерполимерные комплексы с полиакриловой и полиметакриловой кислотами.

Цель работы: установление основных закономерностей комплексообразования гомо- и сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата с полиакриловой кислотой в водных растворах.

Методы исследования: вискозиметрия, турбидиметрия, ИК-спектроскопия.

Результаты работы: впервые исследовано комплексообразование гомо- и сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата с поликарбонowymi кислотами. В качестве количественного критерия комплексообразующей способности макромолекул в водных растворах использована критическая величина рН комплексообразования. Изучено влияние различных факторов на устойчивость поликомплексов. Показано, что увеличение ионной силы среды, добавок поверхностно-активных веществ, концентрации и молекулярной массы полимеров сопровождается повышением комплексообразующей способности макромолекул.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение.....	5
1. Литературный обзор.....	7
1.1. Интерполимерные комплексы.....	7
1.1.1. Комплексы, образованные посредством водородных связей...	7
1.1.2. Полиэлектролитные комплексы.....	9
1.1.3. Стереоконплексы.....	11
1.1.4. Комплексы с переносом заряда.....	11
1.1.5. Интерполимерные реакции в системе гидрогель – раствор линейного полимера.....	12
1.2. Влияние различных факторов на комплексообразование.....	13
2. Экспериментальная часть.....	17
2.1. Характеристика и очистка исходных веществ и растворителей...	17
2.2. Синтез полимеров и ИПК.....	17
2.3. Методы исследования.....	17
3. Результаты и их обсуждение.....	19
Выводы.....	34
Список литературных источников.....	35
Приложение.....	39

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВБЭ – н-винилбутиловый эфир
ГЭА – 2-гидроксиэтилакрилат
ИПК – интерполимерный комплекс
КПЗ – комплекс с переносом заряда
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ПАК – полиакриловая кислота
ПГЭА – поли-2-гидроксиэтилакрилат
ПМАК – полиметакриловая кислота
ПЭК – полиэлектролитный комплекс
ЦПБ – цетилпиридиний бромид

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов взаимодействия между комплементарными макромолекулами, сопровождающееся образованием интерполимерных комплексов (ИПК), уже на протяжении нескольких десятков лет неизменно является одной из наиболее актуальных задач химии полимеров. Обусловлено это тем, что ИПК обладают целым набором уникальных физико-химических, коллоидных и механических свойств, существенно отличающихся от свойств исходных полимерных реагентов, и, по-существу, представляют собой новый класс полимерных материалов, перспективных для использования в различных областях медицины, биотехнологии, мембранной технологии и т.п.

Различают несколько видов стабилизации интерполимерных комплексов. Особый интерес представляет изучение ИПК, стабилизированных кооперативной системой водородных связей. Такие поликомплексы образуются в водных растворах при взаимодействии поликарбоновых кислот с неионными полимерами, содержащими в своем составе протоноакцепторные группы. Эти комплексы можно рассматривать в качестве синтетических аналогов природных объектов различного типа и изучение их позволяет получить информацию о механизме процессов, протекающих в клетках живого организма.

В КазНУ им. аль-Фараби для полученных ранее новых линейных (со)полимеров простых виниловых эфиров исследованы интерполимерные реакции с поликарбоновыми кислотами в водных и органических средах. Установлено образование интерполимерных комплексов, стабилизированных системой водородных связей, предложено использовать величины критического рН комплексообразования в качестве критерия способности системы к образованию ИПК в водных растворах, выявлены факторы, влияющие на комплексообразующую способность взаимодействующих макромолекул. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению интерполимерных реакций и ИПК, образующихся с участием поликарбоновых кислот и новых неионных гомо- и сополимеров 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА).

Цель работы. Установление основных закономерностей комплексообразования гомо- и сополимеров на основе 2-гидроксиэтил акрилата с полиакриловой кислотой в водных растворах.

Научная новизна работы.

1. Впервые на основе 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) получены водорастворимые гомо- и сополимеры с винилбутиловым эфиром (ВБЭ). Установлено, что для водных растворов сополимеров ГЭА-ВБЭ характерно наличие нижней критической температуры растворения (НКТР), что обусловлено определенным сочетанием гидрофильных и гидрофобных звеньев в структуре макроцепи. Показано, что значение НКТР определяется концентрацией звеньев винилбутилового эфира в составе сополимера, что свидетельствует о доминирующей роли гидрофобных взаимодействий на

фазовое расслоение, наблюдаемое в исследуемой системе при повышении температуры.

2. Впервые методами турбидиметрии, вискозиметрии и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие поли-2-гидроксиэтилакрилата с полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислотами в водных растворах. Установлено образование нестехиометрического поликомплекса, стабилизированного водородными связями. Для количественной оценки комплексообразующей способности макромолекул использована критическая величина рН комплексообразования ($pH_{кр}$). Показано, что повышение концентрации полимеров в растворе, молекулярной массы поликарбоновой кислоты, ионной силы раствора, а также добавление поверхностно-активного вещества способствует усилению комплексообразования. Переход от полиакриловой кислоты к полиметакриловой также сопровождается усилением комплексообразующей способности за счет дополнительной стабилизации формируемого поликомплекса гидрофобными взаимодействиями с участием α -метильных групп ПМАК.

3. Исследовано комплексообразование в системе сополимеры ГЭА-ВБЭ – поликарбоновые кислоты, определены величины $pH_{кр}$. Установлено, что по сравнению с гомополимерами сополимеры обладают более высокой комплексообразующей способностью, о чем свидетельствует сдвиг величин $pH_{кр}$ в область более высоких значений. Показано, что с ростом содержания звеньев винилбутилового эфира в составе сополимера повышается их комплексообразующая способность за счет гидрофобных взаимодействий.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Взаимодействия разнородных макромолекул, приводящие к образованию ИПК, являются объектом интенсивных исследований на протяжении последних десятилетий. К настоящему времени вышло достаточно большое количество публикаций, посвященных этой проблеме, что свидетельствует о важности этих систем для ряда производственных процессов, создания новых медицинских препаратов, а также для моделирования сложных биохимических процессов.

Одним из условий взаимодействия макромолекул, приводящего к образованию ИПК является их химическая комплементарность /1/. Под комплементарными понимают такие макромолекулы, функциональные группы которых способны к специфическим взаимодействиям, а их геометрическое строение не создает препятствий для образования достаточно большого числа межмакромолекулярных связей в расчете на полимерную цепь.

Интерполимерные комплексы образуются благодаря вторичным взаимодействиям (*secondary binding forces*) между макромолекулами, таким как водородная связь, силы электростатической природы, силы ван-дер-ваальса, гидрофобные взаимодействия. В соответствии с превалированием какого-либо из взаимодействий в стабилизации ИПК, последние можно условно разделить на четыре основных класса /1-3/:

- 1) интерполимерные комплексы, образующиеся при взаимодействии протонодонорного и протоноакцепторного полимеров и стабилизированные системой водородных связей;
- 2) полиэлектролитные комплексы (ПЭК), образующиеся при взаимодействии полианиона и поликатиона;
- 3) стереокомплексы, образующиеся между некоторыми стереорегулярными полимерами (обычно посредством ван-дер-ваальсовых сил);
- 4) комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся при взаимодействии электродонорного и электроакцепторного полимеров.

Также существуют поликомплексы смешанного типа, т.е. комплексы, в образовании которых принимают участие два или несколько типов связей. Кроме того, в стабилизации ИПК могут принимать участие гидрофобные взаимодействия.

1.1.1 КОМПЛЕКСЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПОСРЕДСТВОМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями, формируются в результате взаимодействия протонодонорных и протоноакцепторных полимеров. Распространенными протонодонорными полимерами в водных средах являются поликарбоновые кислоты (в основном

ПАК и ПМАК), а в органических средах – такие полимеры, как поливинилфенол, фенолформальдегидные смолы, полиитаконаты и другие. Круг неионных полимеров, способных образовывать ИПК, достаточно широк и разнообразен /1-4/. По структуре их можно условно разделить на несколько групп:

- 1) полимерные спирты (поливиниловый спирт, поливиниловый эфир этиленгликоля, поливиниловый эфир диэтиленгликоля и т.д.);
- 2) полимеры, содержащие простые эфирные связи в основной цепи (полиэтиленоксид, полипропиленоксид) или в боковой группе (поливинилметиловый эфир);
- 3) полимеры акрилового типа (поли-2-гидроксиэтилакрилат, полиакриламид, поли-N-изопропилакриламид, поли-N,N-диметилакриламид и др.);
- 4) полимеры, содержащие лактамные группы (поливинилпирролидон, поливинилкапролактан);
- 5) полисахариды (метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, крахмал и т.д.);
- 6) прочие полимеры (поли-1-винилазолы, поли-5-винилтетразол, полиэтилоксазолин, поли-N-ацетилиминоэтилен).

В общем случае, макромолекулы таких полимеров должны содержать либо атомы кислорода, либо азота, которые играют роль акцепторов протонов.

Наиболее изученными системами являются комплексы поливинилпирролидона (ПВП) /1-12/, полиэтиленоксида (полиэтиленгликоля) /1-4,6-8,13-15/, поливинилового спирта (ПВС) /1-4,16/, полиакриламида (ПААМ) и его производных /6,17,18/, поливинилметилового эфира (ПВМЭ) /19/ и других /20/.

Состав ИПК, стабилизированных водородными связями, может определяться числом протоноакцепторных центров в неионном полимере. Так, с ростом содержания атомов кислорода в составном звене неионного полимера увеличивается число связанных в поликомплекс звеньев поликарбоновой кислоты. Для большинства систем в разбавленных растворах характерно формирование комплексов стехиометрического состава /3/.

Как показано ранее /21/, в практическом отношении полимерные комплексы, стабилизированные водородными связями, представляют значительный интерес. Термообработка образцов ИПК, как правило, сопровождается рядом межмолекулярных реакций дегидратации, дегидроциклизации и другими. Продуктами последних могут быть полимеры лестничного строения, которые находят применение как материалы медицинского назначения, искусственные аналоги естественных мышечных систем, полимерные мембраны.

Кроме этого, некоторые неионные полимеры с поликарбоновыми кислотами образуют прозрачные, гибкие и достаточно прочные пленки, термообработка которых приводит к образованию не растворимых, но

набухающих в воде и полярных органических растворителях полимеров. Полученные пленки могут быть рекомендованы в качестве мембран различного назначения: для разделительных целей, биомедицинского применения /22/. Также показано, что ИПК, стабилизированные системой водородных связей, можно использовать в качестве полимерных носителей биологически активных соединений /23/ и лекарств /24/.

1.1.2 ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Полиэлектролитные комплексы – это продукты взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов – поликатиона и полианиона. На основе комбинации электролитов можно выделить четыре подгруппы ПЭК /3/:

- 1) сильное полиоснование – сильная поликислота (например, ПЭК на основе поли(4-винилбензилтриметиламмония хлорида) и полистиролсульфоната натрия);
- 2) сильное полиоснование – слабая поликислота (например, ПЭК на основе поли(2-метакрилоилоксиэтил-триметиламмония хлорида) и полиакриловой кислоты);
- 3) слабое полиоснование – сильная поликислота (например, ПЭК на основе полиэтиленimina и полистиролсульфоната натрия);
- 4) слабое полиоснование – слабая поликислота (например, ПЭК на основе хитозана и полиакриловой кислоты).

В результате образования полимерной соли посредством реакции между функциональными группами макромолекул в окружающую среду выделяются низкомолекулярные ионы. Равновесие такой реакции можно сместить в ту или иную сторону, изменяя концентрацию низкомолекулярного продукта реакции.

Состав образующегося поликомплекса зависит от природы полимерных компонентов (плотности заряда, жесткости цепей макромолекул) и растворителя (полярность, сродство молекул растворителя к полимерным компонентам) /1-3/. При этом возможно формирование комплексов как стехиометрического, так и нестехиометрического состава. В первом случае соотношение между противоположно заряженными группами поликомплекса составляет 1:1, что обычно характерно для сильных полиэлектролитов. Слабые полиэлектролиты же, как правило, образуют комплексы нестехиометрического состава.

Процесс образования ПЭК стехиометрического состава при смешении растворов полимеров, способных к комплексообразованию, в общем виде можно представить следующим образом /3/. На первой стадии после смешения растворов полиэлектролитов формирующийся ПЭК является аморфным по структуре и неустойчивым. На второй стадии происходит внутрикислотная перестройка и первичный ПЭК переходит в более упорядоченное состояние – вторичную структуру, за счет образования дополнительных ионных связей. Далее, благодаря межмакромолекулярной

агрегации вторичных структур посредством гидрофобных взаимодействий возможно образование так называемых фибриллярных структур, способных к формированию трехмерных сеток.

ПЭК стехиометрического состава не растворимы и представляют собой жесткие и хрупкие вещества. Растворить ПЭК можно в трехкомпонентных системах, включающих воду, органический растворитель и низкомолекулярную соль. Например, вода–ацетон–KBr, вода–ацетон–H₂SO₄, вода–диоксан–CaCl₂. Органический растворитель ослабляет гидрофобные взаимодействия и препятствует образованию солевых связей между отдельными макромолекулярными компонентами, а низкомолекулярные электролиты ослабляют электростатические взаимодействия между макромолекулами растворителя.

В присутствии влаги полиэлектролитные комплексы набухают, представляя собой типичные гидрогели, т.е., трехмерно сшитые гидрофильные сетки, способные поглощать значительное количество воды. Важной особенностью ПЭК является большая проницаемость для воды и растворов малых молекул, что обуславливает их применение в качестве мембран, проницаемость которых можно в широких пределах контролировать внешними условиями, например pH среды или температурой /1-3/.

Процесс получения мембран на основе ПЭК, как правило, является многостадийным и включает отделение поликомплекса в виде осадка, растворение его в тройной смеси вода – ацетон – низкомолекулярная соль, отливание пленки на подложке, удаление растворителя путем испарения, а иногда и термическую обработку. Другой одностадийный способ получения пленок ПЭК заключается в проведении реакции комплексообразования на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, в которых растворены исходные компоненты комплекса. При этом в результате интерполимерного взаимодействия происходит формирование тонкой пленки ПЭК на границе раздела несмешивающихся жидкостей.

В отличие от стехиометрических полиэлектролитных комплексов, нестехиометрические комплексы являются растворимыми в воде. Водорастворимые ПЭК при соблюдении определенных условий могут быть получены из разноименно заряженных полиэлектролитов самого различного химического строения. Простой и универсальный способ получения нестехиометрических полиэлектролитов состоит в непосредственном смешении водных растворов разноименно заряженных ПЭК, взятых в неэквивалентных соотношениях, в той области pH, в которой они оба заряжены, и в присутствии низкомолекулярного электролита.

Помимо использования в мембранных технологиях представляется весьма перспективным использование комплексов синтетических полиэлектролитов с ионогенными поверхностно-активными веществами /12,25/, а также биомолекулами /26/. Так в работе Панарина и сотрудников /25/ полиэлектролитные комплексы ПАВ рассматриваются как модельные

системы природных ПЭК, потенциальные лекарства, а также как транспортные системы для лекарств.

1.1.3 СТЕРЕОКОМПЛЕКСЫ

Стереоконплексы формируются при взаимодействии стереорегулярных полимеров /1-3/. Этот класс поликонплексов является малочисленным и включает в себя лишь несколько систем. Известны поликонплексы между синдио- и изотактическим полиметилметакрилатом (синдио-ПММА и изо-ПММА, соответственно), изо-ПММА и синдио-ПМАК, изотактическими поли(L-лактидом) и поли(D-лактидом). Стереоконплексы могут быть получены как путем смешения растворов стереорегулярных полимеров, так и путем матричной полимеризации. Возможность их образования сильно зависит от природы используемого растворителя. Различают растворители с различной силой конплексообразующими свойствами. Для системы синдио-ПММА – изо-ПММА сильно конплексообразующими растворителями являются диметилформамид и ацетон, в которых при образовании стереоконплексов наблюдается помутнение растворов и осаждение. К слабо конплексообразующим относятся неполярные ароматические растворители, такие как бензол и толуол. В таких системах наблюдается образование стереоконплексов в виде гелевых частиц. К неконплексообразующим относятся хлороформ и дихлорметан. В них стереоконплексы не образуются, поскольку указанные растворители имеют высокую способность к сольватации макроцепей обоих полимеров.

Рядом методов физико-химического анализа показано /2,3/, что в составе стереоконплексов на 1 звено изо-ПММА приходится 2 звена синдио-ПММА. Они имеют кристаллическую природу и основными движущими силами конплексообразования являются ван-дер-ваальсовы взаимодействия между сложноэфирными группами изо-ПММА и α -метильные группы синдио-ПММА.

1.1.4 КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

К конплексам с переносом заряда (КПЗ) относятся соединения, образующиеся при взаимодействии двух валентно насыщенных молекул донора (Д) и акцептора (А) электронов /1-3/. Донор обладает достаточно высокой в энергетическом отношении заполненной молекулярной орбиталью и низким потенциалом ионизации, акцептор – достаточно низкой вакантной молекулярной орбиталью и значительным сродством к электрону. При переносе заряда от донора к акцептору образуется межмолекулярная донорно-акцепторная связь.

Полимерные КПЗ в большинстве случаев представлены конплексами макромолекула – низкомолекулярное вещество. Все известные полимеры-доноры удобно классифицировать по принципу структуры звена:

- 1) полимеры с ароматическими ядрами в боковой цепи;
- 2) полимеры с гетероатомом (как правило, атом азота);
- 3) полимеры с системой сопряжения в макроцепи.

В качестве наиболее распространенных низкомолекулярных акцепторов могут выступать производные бензохинона, 1,3,5-тринитробензол, перхлорат серебра, молекулярный бром и иод, тетрацианэтилен и др.

Полимер-полимерные КПЗ являются наименее исследованной группой комплексов из-за трудностей синтеза электроноакцепторных полимеров. Одним из наиболее характерных признаков образования КПЗ является появление в электронном спектре полосы переноса заряда дополнительно к полосам поглощения исходных компонентов. Однако, рассмотрение методов исследования КПЗ в растворах выявляет сложность изучения реакций комплексообразования в полимерных системах, где, кроме обычных для низкомолекулярных комплексов явлений (контактный перенос заряда), проявляется специфическое поведение макромолекул (изменение конформации макроцепей, их подвижности и т.п.).

1.1.5 ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ГИДРОГЕЛЬ – РАСТВОР ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА

Значительный интерес представляет исследование интерполимерных взаимодействий с участием сетчатых полимеров, т.е. взаимодействий, протекающих на границе раздела фаз гидрогель - раствор линейного полимера. Такие взаимодействия привлекают внимание исследователей по нескольким причинам. Во-первых, сильнонабухающие гидрогели представляют собой систему, легко реагирующую на изменения внешних условий, поэтому, все превращения, происходящие в ходе комплексообразования в большинстве случаев видны даже невооруженным глазом. Во-вторых, образующиеся в результате таких взаимодействий гель-полимерные комплексы могут быть перспективными для инкапсуляции лекарственных препаратов /27/.

Процессы комплексообразования в системе гидрогель-раствор линейного полимера могут быть условно подразделены на 3 категории:

- 1) полиэлектролитный гидрогель – раствор противоположно заряженного линейного полиэлектролита;
- 2) полиэлектролитный гидрогель – раствор неионного линейного полимера;
- 3) неионный гидрогель – раствор линейной поликарбоновой кислоты.

В первом случае в результате интерполимерной реакции образуется комплекс, стабилизированный электростатическими взаимодействиями /28,29/. При этом на поверхности геля образуется четко дифференцированный опалесцирующий слой полиэлектролитного комплекса. Резкая граница ПЭК - гель в ходе процесса продвигается внутрь изначально прозрачного геля, так, что слой ПЭК постепенно утолщается.

При достаточном количестве линейных полиионов в окружающем растворе весь исходный гель превращается в ПЭК. Образование ПЭК сопровождается значительным (до двух порядков) уменьшением объема образца. Состав ПЭК не зависит от концентрации полиионов в растворе и остается постоянным в ходе реакции. Он определяется рН и ионной силой среды.

Направленный активный транспорт линейных полиэлектролитов в противоположно заряженных гелях представляет собой "эстафетный" перенос участков линейного полииона с одних участков сетчатого полиэлектролита на другие путем интерполиэлектrolитной реакции обмена.

При увеличении концентрации низкомолекулярной соли в системе или при изменении рН можно наблюдать разрушение гель-полимерного комплекса с выделением линейного полимера в раствор. Одновременно с этим происходит восстановление внешнего вида геля – увеличивается его прозрачность и набухаемость.

Во втором и третьем случаях происходит образование комплекса, стабилизированного водородными связями. Примером второй системы могут являться поликомплексы, образованные гидрогелем ПАК или ПМАК и раствором линейного неионогенного полимера, например, поливинилового спирта, полиэтиленгликоля, поливинилпирролидона, оксиэтилцеллюлозы /30-32/. В третьем случае для комплексообразования может быть взят гидрогель неионной природы, например, слабосшитый полиэтиленоксид или поливинилпирролидон и погружен в раствор поликарбоновой кислоты (ПАК или ПМАК) /33/.

Процесс взаимодействия гидрогелей ПАК или ПМАК с линейными неионными полимерами в зависимости от условий (рН, ионная сила и концентрация линейного полимера) может сопровождаться как сжатием полимерной сетки, так и ее дополнительным набуханием. Образование интерполимерных водородных связей между звеньями гидрогеля и линейным полимером сопровождается гидрофобизацией и ведет к сжатию сетки. Случай дополнительного набухания гидрогелей в нейтральных растворах линейных полимеров может иметь место благодаря увеличению поверхностной плотности заряда сетки, обусловленному компактизацией поверхностных слоев.

1.2 ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Взаимодействия между комплексуемыми полимерами сопровождаются рядом критических явлений, проявляющихся в резком изменении свойств в ответ на незначительные изменения различных параметров. Показано, что образование ИПК обусловлено полимерной природой взаимодействующих компонентов /1-4/. При использовании в качестве одного из компонентов его низкомолекулярного аналога поликомплексы не образуются. Установлено существование нижнего и

верхнего пределов молекулярной массы полимера, ниже и выше которых, процесс комплексообразования либо не происходит, либо формирующиеся комплексы характеризуются низкой стабильностью. В работах Бектурова Е. и сотрудников /1/ показано, что верхняя критическая длина макроцепей имеет кинетическую природу, а нижняя – термодинамическую. Причем ширина диапазона молекулярных масс, в котором образуются ИПК, зависит от природы и структуры реагирующих компонентов, энергии взаимодействия элементарных звеньев, температуры и среды.

При использовании поликарбоновых кислот в качестве протонодонорных полимеров существенное влияние на процесс комплексообразования оказывает рН раствора, от которого зависит степень диссоциации поликислот. Наиболее интенсивное образование ИПК происходит лишь ниже определенной критической величины рН, ввиду того, что только неионизированные группы поликарбоновых кислот способны образовывать водородные связи. Очевидно, что для формирования комплексов требуется наличие минимального критического содержания функциональных групп в полимере, чтобы обеспечить необходимый уровень плотности водородных связей между комплементарными макромолекулами. При этом кривые зависимости мутности смесей поликарбоновая кислота – неионогенный полимер от рН характеризуются резким переходом от прозрачного раствора к мутному с последующим выпадением ИПК в осадок. Значение рН, при котором наблюдается такой переход, называется критическим ($pH_{кр}$) /3-4,21,34-35/.

Критические значения рН комплексообразования зависят от природы взаимодействующих макромолекул, концентрации и ионной силы, а также присутствия различных веществ в растворе. Величина критического рН комплексообразования может быть использована в качестве количественного критерия способности системы поликарбоновая кислота – неионогенный полимер к образованию комплексов в водных растворах. Ее увеличение свидетельствует об усилении способности макромолекул к образованию ИПК. С ростом молекулярной массы полимеров и концентрации взаимодействующих компонентов в растворе критические значения рН комплексообразования увеличиваются.

Природа взаимодействующих макромолекул существенным образом сказывается на процессе комплексообразования и на стабильности образующихся ИПК в целом. В водных растворах большое влияние на формирование и устойчивость ИПК оказывают гидрофобные взаимодействия /1-4,21,36-39/, поэтому гидрофобизация макромолекул способствует процессам комплексообразования. Так показано, что полиметакриловая кислота (ПМАК), содержащая в своем звене гидрофобные метильные группы в α -положении, формирует более стабильные комплексы с неионогенными полимерами, чем полиакриловая кислота. В связи с этим, введение гидрофобных звеньев различной природы в макромолекулы способствует дополнительной стабилизации ИПК. Особенно эффективно гидрофобные

взаимодействия проявляются для систем, в которых неионогенный полимер обладает нижней критической температурой растворения (НКТР) /36/.

Гидрофобные взаимодействия неполярных групп, как правило, усиливаются с ростом температуры. Однако повышение температуры приводит также к частичному или полному разрушению межмолекулярных водородных связей, что ведет к деструкции поликомплексов. Таким образом, стабильность ИПК в определенном интервале температур определяется балансом сил ведущих к разрушению поликомплексов и к их стабилизации.

Формирование поликомплексов возможно также в органических и смешанных растворителях /1-4/. Использование органических растворителей позволяет вовлечь в процесс комплексообразования большое число новых макромолекулярных пар, многие из которых являются полимерами, производимыми в промышленных масштабах. Известны ИПК, полученные в метаноле, этаноле, диметилформамиде (ДМФА), тетрагидрофуране, диоксане, 1,2-дихлорэтаноле, 2-бутаноле, метилэтилкетоне, толуоле, 1-нитропропане, этиленгликоле и других растворителях, а также в водно-органических смесях.

При исследовании влияния природы растворителя на образование ИПК Tsuchida E. и сотрудники /3/ предлагают рассматривать интерполимерные реакции как конкурирующие взаимодействия в тройной системе: протоноакцепторный полимер А – протонодонорный полимер D – растворитель S. Образование ИПК происходит лишь в том случае, когда взаимодействия полимер А – полимер D преобладают над взаимодействиями макромолекул с молекулами растворителя. Jiang M. с соавторами предлагают учитывать возможность образования внутримолекулярных водородных связей, которые также препятствуют комплексообразованию /4/. Таким образом, движущая сила комплексообразования может быть выражена следующим уравнением:

$$E_{\text{complex}} = E_{AD} - E_{SP} - E_{DD},$$

где E_{complex} – энергия интерполимерного взаимодействия, E_{ad} – энергия взаимодействия полимер А – полимер D, E_{SP} – энергия взаимодействия полимер – растворитель и E_{DD} – энергия самоассоциации протонодонорного полимера. В случае если E_{DD} сравнима с E_{AD} и E_{SP} , часть мономерных звеньев полимера связана внутримолекулярными водородными связями, что способствует формированию дефектных комплексов, содержащих петли и хвосты, а состав ИПК отклоняется от эквимольного. Так, для полимеров с высокой склонностью к самоассоциации необходимо более сильное полимер-полимерное взаимодействие при образовании интерполимерных комплексов. В случае, если используется растворитель, в котором величина E_{SP} достаточно высока, то внутримолекулярная ассоциация может быть разрушена и образуется комплекс с составом, близким к эквимольному.

Добавление сильных протоноакцепторных и протонодонорных растворителей к растворам ИПК приводит к их разрушению. При этом в зависимости от стабильности поликомплексов полное разрушение достигается при различном содержании такого растворителя в системе.

Следовательно, концентрацию добавленного органического растворителя, при которой происходит разрушение ИПК, можно рассматривать как критерий стабильности поликомплекса. Удобным способом определения такой концентрации добавленного растворителя является метод турбидиметрии [21,40-43]. Как правило, при простом разбавлении растворов ИПК наблюдается линейное снижение оптической плотности в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бэра. Такая зависимость свидетельствует об устойчивости поликомплекса к разбавлению. При добавлении растворителя, разрушающего ИПК, обычно происходит резкое нелинейное снижение оптической плотности вплоть до полного исчезновения мутности. В некоторых случаях небольшие добавки деструктирующего растворителя сначала стабилизируют ИПК, способствуя дальнейшей агрегации частиц поликомплекса и повышению оптической плотности. Однако при последующем его добавлении наблюдается резкое снижение мутности и разрушение ИПК.

Хорошо известно влияние ионной силы на процессы комплексообразования как полиэлектролитов, так и систем неионный полимер – поликарбоновая кислота [1-4,21,34]. Повышение ионной силы может сопровождаться следующими явлениями в растворе полиэлектролита [3]:

- 1) уменьшением электростатических взаимодействий, вызванных экранирующим эффектом ионов соли;
- 2) ускорением диссоциации слабых полиэлектролитов благодаря уменьшению внутримолекулярного электростатического отталкивания;
- 3) повышением гидрофобности, вызванной контракцией полиэлектролитных цепей.

Таким образом, повышение ионной силы в растворе электролита в зависимости от прочих условий может как усиливать, так и ослаблять интерполимерные взаимодействия между комплексуемыми полимерами.

Усиление процессов комплексообразования в системах неионный полимер – поликарбоновая кислота предложено [21] объяснять ухудшением термодинамического качества растворителя для данных полимеров.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика и очистка исходных веществ и растворителей

Мономер 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) и полиакриловую кислоту (ПАК) со среднечисловой молекулярной массой $2 \cdot 10^3$, $1 \cdot 10^5$ и $2,5 \cdot 10^5$ производства фирмы "Aldrich Chemical Co., USA" использовали без дополнительной очистки.

Винилбутиловый эфир с содержанием основного продукта 98% очищали трехкратной перегонкой в токе аргона ($T_{\text{кип}}=366,8\text{K}/101,325\text{кПа}$, $n_D^{20}=1,4029$; $T_{\text{кип}}=338\text{K}/90,4\text{кПа}$, $n_D^{20}=1,4030$).

Цетилпиридиний бромид (ЦПБ) производства фирмы "Вектон" и NaCl марки "х.ч." использовали без дополнительной очистки.

Очистку органических растворителей проводили по стандартным методикам.

2.2 Синтез полимеров и ИПК

Поли-2-гидроксиэтилакрилат, сополимеры ГЭА-ВБЭ и ПМАК синтезировали радикальной полимеризацией при температуре 333 К в этиловом спирте, в атмосфере аргона. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Полученные полимеры очищали многократным пересаживанием в диэтиловом эфире и сушили под вакуумом в течении трех суток.

ИПК ПГЭА, сополимеров ГЭА-ВБЭ с поликарбоновыми кислотами получали смешением растворов полимеров при различных условиях среды.

Пленки из ИПК для записи ИК-спектров готовили методом полива водных растворов на подложку с последующим высушиванием в течении трех суток под вакуумом.

2.3 Методы исследования

Турбидиметрические измерения проводили с использованием УФ-спектрофотометра Shimadzu UV/VIS-2401 PC (Япония) при длине волны 400 нм. При выборе длины волны руководствовались отсутствием дополнительного поглощения хромофорами в данной области спектра, которое исключает дополнительные погрешности при исследовании растворов. Фазовые диаграммы растворов сополимеров получали путем определения точек помутнения по методу Алексеева /34/ на УФ-спектрофотометре при помощи термостатирующей ячейки.

pH растворов определяли на приборе "Ion Meter 3345" (Jenway LTD., UK) и регулировали добавлением малых количеств 0,1n растворов HCl или NaOH. Относительную вязкость растворов измеряли в капиллярных вискозиметрах типа Уббелоде при $298\text{K} \pm 0,1$.

Средневязкостную молекулярную массу M_n полиметакриловой кислоты определяли из уравнения Марка-Куна-Хаувинка /35/:

$$[\eta] = 6.6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.5}$$

Найдено, что M_n (ПМАК) = $3,5 \cdot 10^5 \pm 10000$.

ИК спектры гомо- и сополимеров ГЭА, а также их интерполимерных комплексов с поликарбоновыми кислотами записывали в виде таблеток из KBr, а также с использованием приставки нарушенного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле "KRS-5 45 degrees" на ИК-спектрометре FTIR Mattson Satellite 3000 (США). Твердые образцы массой 0,002г измельчали и тщательно перемешивали с порошком KBr, массой 0,2г. Полученную смесь прессовали в таблетки. Образцы, не поддающиеся монодисперсному измельчению, исследовали в виде пленок.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании комплексообразования в системе поликарбоновая кислота- неионный полимер данные экспериментов обычно представляют в виде диаграмм свойство – состав или кривых титрования. Изгибы и экстремумы на кривых отвечают составу образующихся поликомплексов /1/. Состав смеси принято выражать в единицах величины n , равной отношению молярных концентраций элементарных звеньев смешиваемых полимеров в растворе:

$$n = [\text{неионный полимер}] / [\text{поликарбоновая кислота}].$$

Вискозиметрическое титрование является одним из удобных и информативных методов исследования процессов комплексообразования. Отклонения удельной или приведенной вязкости раствора смеси полимеров от рассчитанной аддитивной величины свидетельствует об образовании интерполимерного комплекса /1-4,21,36-37,44-47/, хотя в некоторых случаях комплексообразование происходит и в случае их совпадения /48/.

На рисунке 1 представлены кривые прямого (а) и обратного (б) вискозиметрического титрования растворов ПГЭА и ПАК. По данным рисунка видно, что смешение растворов полимеров сопровождается экстремальным уменьшением приведенной вязкости растворов, которое свидетельствует об образовании в данной системе ИПК, стабилизированного водородными связями и имеющего значительно более компактную конформацию по сравнению с исходными полимерными реагентами. При этом, как следует из положения экстремума, образующийся поликомплекс заметно отличается от стехиометрического. Его состав зависит от порядка смешения и концентрации исходного раствора полимера. С увеличением концентрации полимеров (кривые 2 и 3) увеличивается, соответственно, и приведенная вязкость раствора. Состав поликомплекса сдвигается от стехиометрического в разбавленном растворе, где соотношение ПГЭА:ПАК = 1:1 (а,б), к нестехиометрическому в более концентрированном, в котором ПГЭА:ПАК = 1:4 (а) и 5:2 (б). Такая зависимость, очевидно, обусловлена усилением агрегации, которая препятствует образованию ИПК эквимольного состава, приводя к образованию в первичной двутяжевой структуре поликомплекса различных дефектов (петель, "хвостов" и т.д.).

При формировании интерполимерного комплекса ПГЭА и ПАК образуется система водородных связей между протоноакцепторными группами звеньев ПГЭА и протонодонорными группами звеньев ПАК, вероятно, по механизму, представленному на рисунке 2.

Турбидиметрия также является относительно простым и удобным методом изучения процессов комплексообразования /3,22,25,36-37,44,49/. Максимумы на кривых зависимости оптической плотности (D) от n также соответствуют составу поликомплекса. Влияние концентрации полимеров на их комплексообразование видно из рисунка 3, где представлены кривые турбидиметрического титрования раствора ПАК раствором ПГЭА. Из рисунка следует, что при увеличении концентрации мутность раствора

Вискозиметрическое титрование растворов ПГЭА и ПАК

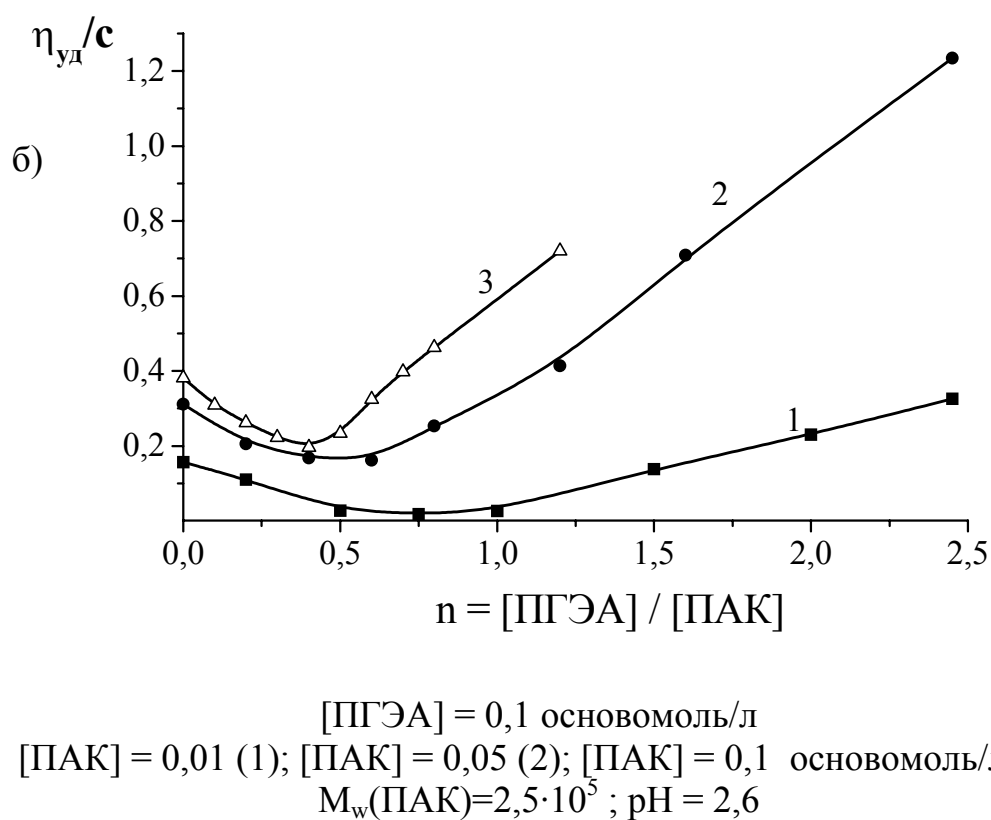
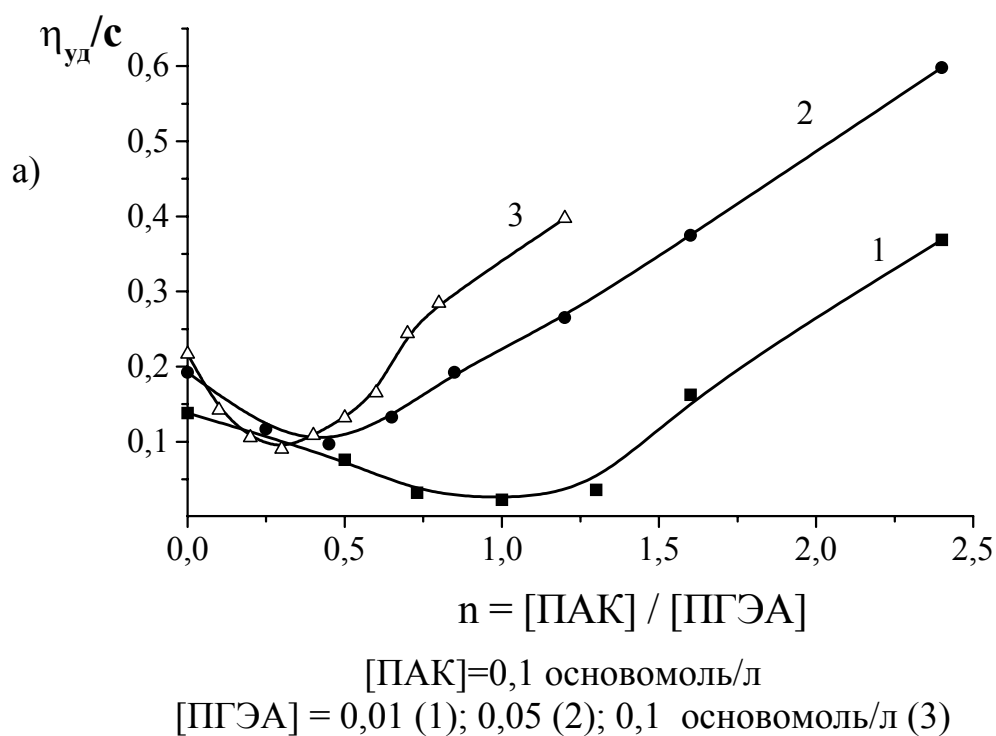


Рис. 1

возрастает значительно, а смещение экстремума происходит в область меньших значений n .

Схема образования водородных связей

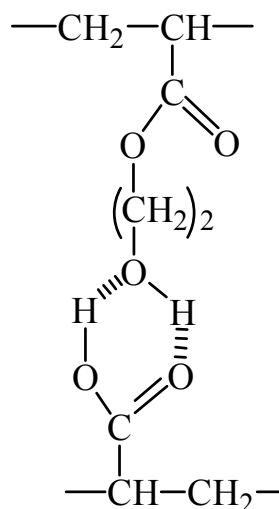
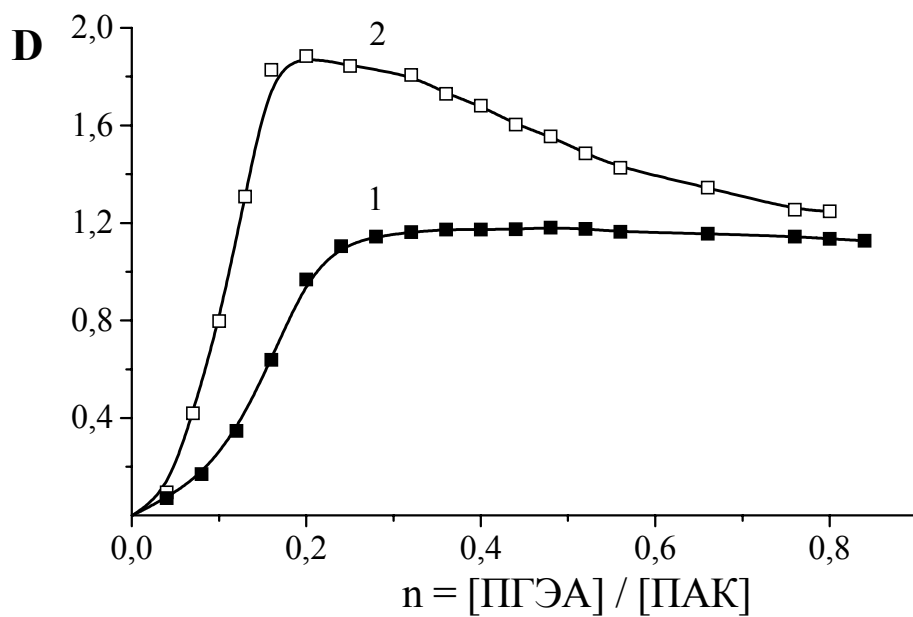


Рис. 2

Для стабилизации поликомплекса в процессе образования водородных связей должно принимать участие достаточное количество функциональных групп обоих полимеров. Для этого карбоксильные группы ПАК должны находиться в недиссоциированном состоянии, что наблюдается при низких значениях pH . Поэтому отличительной чертой процессов комплексообразования неионных полимеров с поликарбоновыми кислотами является то, что они протекают в кислой области pH . В связи с этим можно предположить, что изменение pH среды оказывает влияние на комплексообразование полимеров на основе ГЭА с поликарбоновыми кислотами. При уменьшении pH ниже некоторого критического значения наблюдается резкий переход от прозрачного раствора к мутному. Как уже говорилось, $pH_{кр}$ может быть использовано в качестве количественного критерия способности системы неионогенный полимер – поликарбоновая кислота к комплексообразованию. Чем выше значение $pH_{кр}$, тем выше такая способность /21/.

Значение $pH_{кр}$ зависит от многих параметров системы, таких как концентрация, ионная сила, температура и др. При увеличении концентрации поликарбоновых кислот в растворе происходит, по-видимому, подавление ионизации карбоксильных групп /3/, что благоприятствует процессам комплексообразования. Кривые зависимости D от pH при различной концентрации полимеров приведены на рисунке 4, из которого видно, что увеличение концентрации смещает значение $pH_{кр}$ в область больших значений. При этом также происходит значительный сдвиг положения максимума на кривой титрования в область больших значений оптической плотности. Несмотря на это, система ПГЭА-ПАК обладает меньшей комплексообразующей способностью по сравнению с ранее изученными

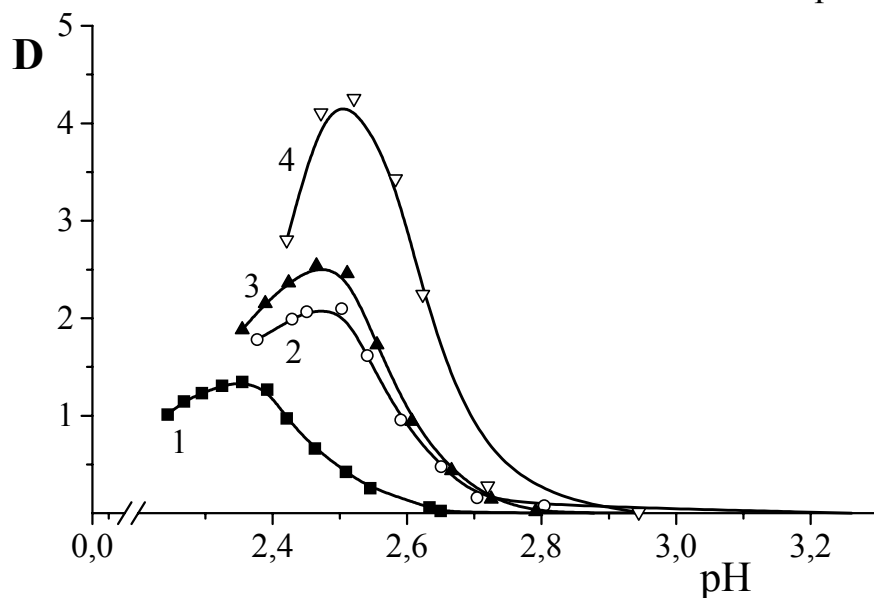
Турбидиметрическое титрование раствора ПАК при различной концентрации компонентов



$[\text{ПГЭА}] = [\text{ПАК}] = 0,01$ (1), $0,05$ основомоль/л
 $M_w(\text{ПАК}) = 2,5 \cdot 10^5$; $\text{pH} = 2,45$

Рис. 3

Зависимость оптической плотности смесей ПГЭА – ПАК от pH среды



$M_w(\text{ПАК}) = 250.000$; $[\text{ПАК}] : [\text{ПГЭА}] = 1 : 2$
 $[\text{ПГЭА}] = [\text{ПАК}] = 0,005$ (1); $0,01$ (2); $0,03$ (3); $0,05$ основомоль/л (4)

Рис. 4

системами ПВЭЭГ-ПАК и ПВЭДЭГ-ПАК /21/, для которых $pH_{кр}$ лежит в пределах значений от трех до четырех. Соотношение исходных полимерных компонентов в исследуемой смеси [ПАК]:[ПГЭА] = 1:2, что соответствует составу ИПК, при котором наблюдался минимум на кривой вискозиметрического титрования (рис. 2б, кривая 2).

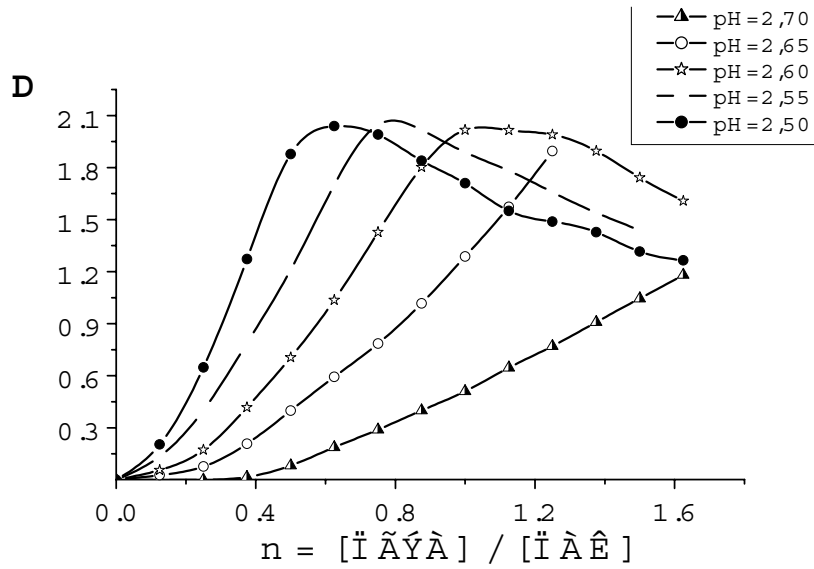
О влиянии pH на комплексообразование отчетливо свидетельствуют данные рисунка 5, на котором представлены кривые турбидиметрического титрования раствора ПАК раствором ПГЭА при различных pH среды. Видно, что уменьшение pH приводит к сдвигу максимума в область меньших значений n , что говорит об усилении процессов межкомплексного агрегирования. При этом снижение оптической плотности, которое наблюдается после прохождения максимума, можно объяснить образованием более крупных частиц поликомплекса, что приводит к выпадению осадка при стоянии раствора.

Как говорилось выше, при формировании поликомплексов необходимо наличие минимального критического содержания функциональных групп в полимере для того, чтобы обеспечить необходимый уровень плотности водородных связей между комплементарными макромолекулами. В связи с этим, большую роль в процессах взаимодействия между комплексующимися полимерами играет их молекулярная масса.

В данной работе показано, что при использовании поликарбоновой кислоты с молекулярной массой 2000 формирование ИПК не наблюдается из-за отсутствия эффекта кооперативности. Такая молекулярная масса, очевидно, лежит ниже критического значения для данной системы. С ростом длины макромолекул поликарбоновой кислоты, наблюдается усиление их склонности к интерполимерной ассоциации. Так, при использовании ПАК с молекулярной массой $M_w = 1 \cdot 10^5$ и выше наблюдается образование ИПК в растворе. На рисунке 6 представлены кривые турбидиметрического (1,2) и вискозиметрического (3,4) титрований раствора ПГЭА растворами ПАК. Как видно из рисунка, экстремумы на кривых вискозиметрического титрования неионного полимера соответствуют максимумам на кривых турбидиметрического титрования и свидетельствуют об образовании нестехиометрического комплекса состава ПГЭА:ПАК=5:2, который не меняется с увеличением молекулярной массы. Однако ее увеличение оказывает влияние на структуру поликомплекса, который становится менее компактным, что проявляется в увеличении приведенной вязкости и повышении мутности растворов.

Ранее изучено влияние добавок некоторых низкомолекулярных неорганических солей на процессы комплексообразования /21,36/. Показано, что увеличение концентрации соли в растворе, а, следовательно, и ионной силы последнего, способствует процессам образования ИПК вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя для изучаемых полимеров. Применительно к системе ПГЭА – ПАК увеличение ионной силы среды также оказывает благоприятное воздействие на комплексообразование,

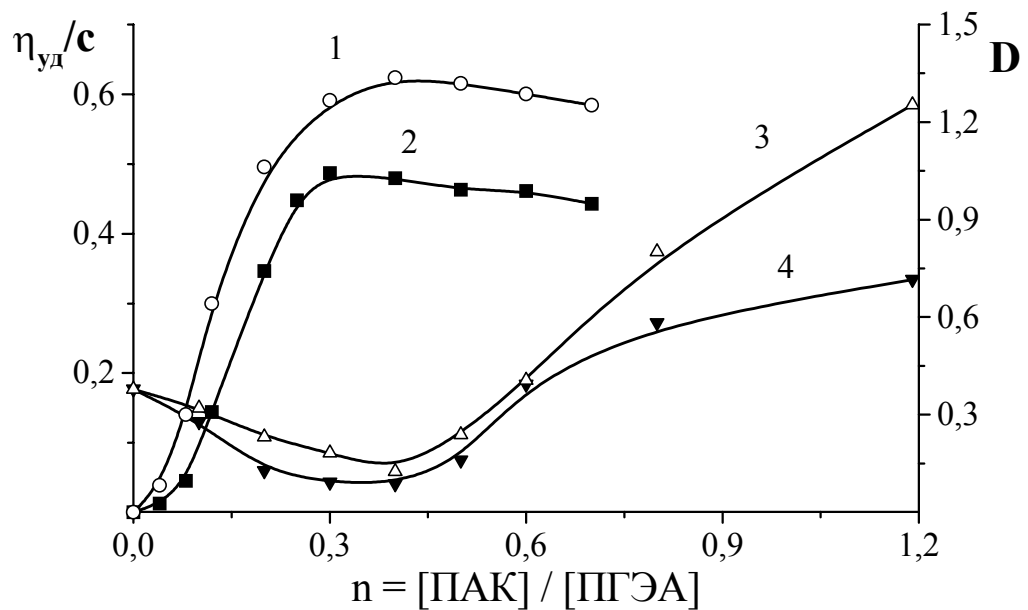
Влияние pH среды на комплексообразование в системе ПГЭА – ПАК



$[\text{ПГЭА}] = [\text{ПАК}] = 0,02$ основомоль/л; $M_w(\text{ПАК}) = 2,5 \cdot 10^5$

Рис. 5

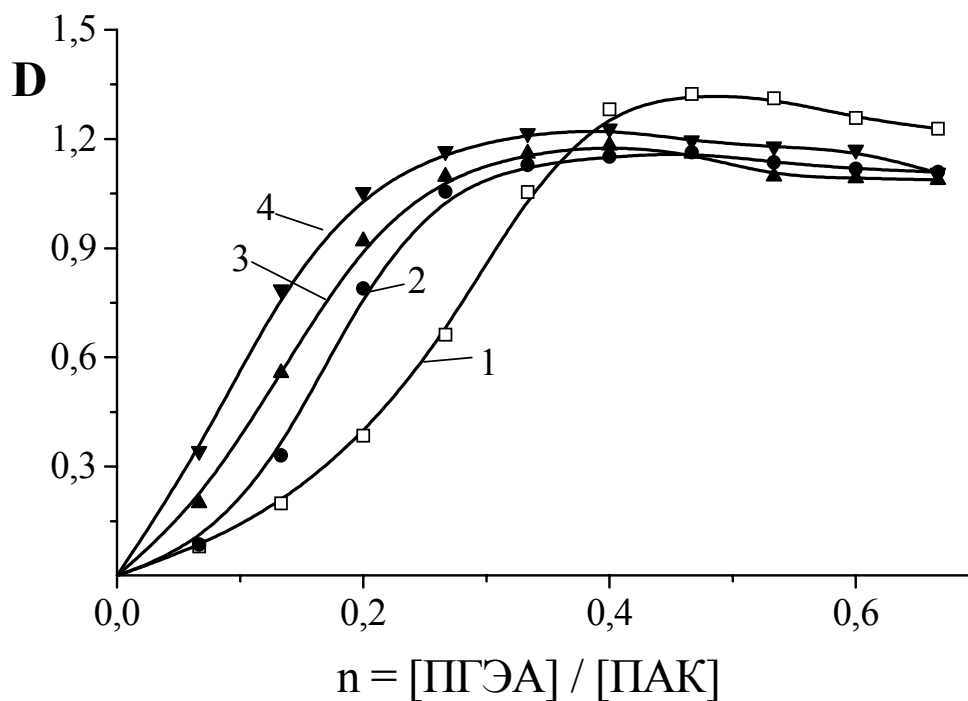
Турбидиметрическое и вискозиметрическое титрование раствора ПГЭА



$M_w(\text{ПАК}) = 2,5 \cdot 10^5$ (1,3); $M_w(\text{ПАК}) = 1 \cdot 10^5$ (2,4)
 $[\text{ПАК}] = [\text{ПГЭА}] = 0,02$ основомоль/л; pH = 2,6

Рис. 6

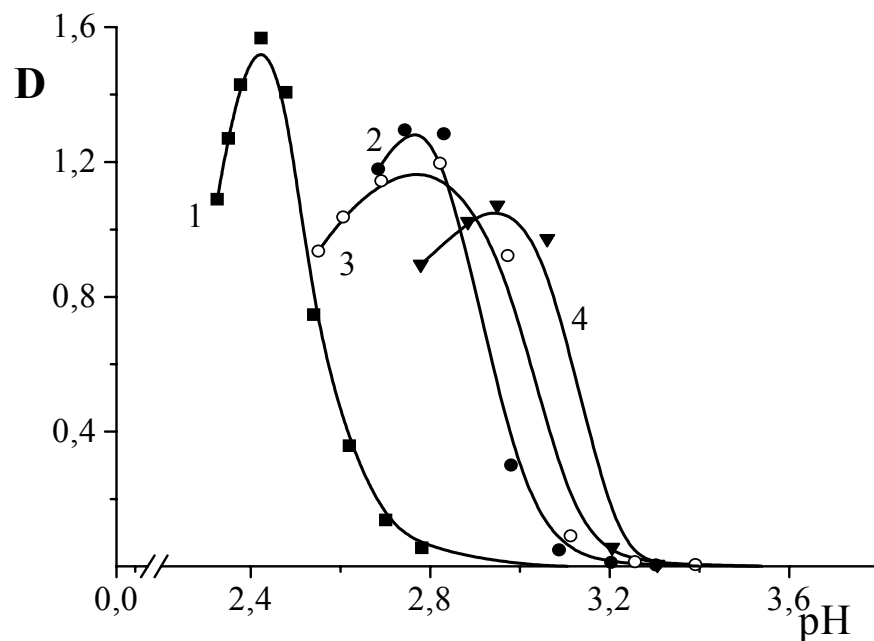
Турбидиметрическое титрование раствора ПАК



$[\text{ПГЭА}] = [\text{ПАК}] = 0,01$ основомоль/л; $M_w(\text{ПАК}) = 2,5 \cdot 10^5$; $\text{pH} = 2,6$
 $[\text{NaCl}] = 0$ (1); 0,005 (2); 0,01 (3); 0,05 основомоль/л (4)

Рис. 7

Зависимость оптической плотности смесей ПГЭА – ПАК от pH среды



$[\text{ПГЭА}] = [\text{ПАК}] = 0,01$ основомоль/л. $[\text{ПАК}] : [\text{ПГЭА}] = 1:4$ $M_w(\text{ПАК}) = 2,5 \cdot 10^5$
 $[\text{NaCl}] = 0$ (1); 0,005 (2); 0,01 (3); 0,05 основомоль/л (4)

Рис. 8

что видно из рисунка 7. В данной работе для изменения ионной силы растворов использовали NaCl. Кривая 1 соответствует ионной силе раствора в отсутствие NaCl. Добавление хлорида натрия к исходным растворам приводит к незначительному изменению состава поликомплекса. Дальнейшее увеличение его содержания усиливает агрегацию частиц и не оказывает влияния на состав ИПК.

Весьма наглядной иллюстрацией влияния ионной силы на процессы комплексообразования может служить рисунок 8, на котором представлены кривые зависимости мутности растворов от pH среды. Видно, что увеличение ионной силы среды сдвигает $pH_{кр}$ в область больших значений, что свидетельствует об ухудшении термодинамического качества растворителя и, следовательно, об усилении способности системы к образованию ИПК.

Важную роль в стабилизации поликомплексов, образованных водородными связями, играют гидрофобные взаимодействия. Они способствуют компактизации макромолекул, в том числе частиц поликомплекса. В связи с этим, для усиления процессов комплексообразования необходимо "гидрофобизировать" макромолекулы взаимодействующих полимеров. Этого можно достигнуть различными способами, одним из которых является взаимодействие полиэлектролита с ионными поверхностно-активными веществами [50,51]. В настоящей работе исследовано влияние катионного ПАВ – цетилпиридиний бромид (ЦПБ) – на комплексообразование между ПГЭА и ПАК. Поскольку молекулы ПАВ имеют дифильное строение, то можно было ожидать, что их взаимодействие с молекулами ПАК за счет образования ионной связи с карбоксильной группой поликарбоновой кислоты будет сопровождаться ее гидрофобизацией и определенным образом оказывать влияние на комплексообразующую способность. При избытке ЦПБ в растворе ПАК наблюдается его помутнение, свидетельствующее об образовании мицеллоподобных структур. Возможный механизм взаимодействия полиакриловой кислоты с ЦПБ приведен на рисунке 9:

Схема взаимодействия ПАК и ЦПБ

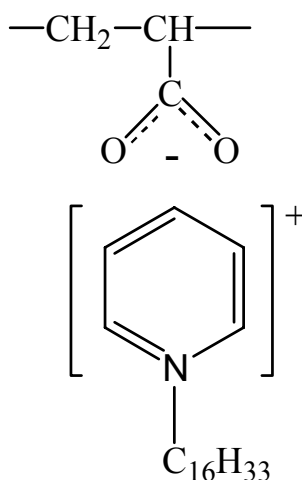
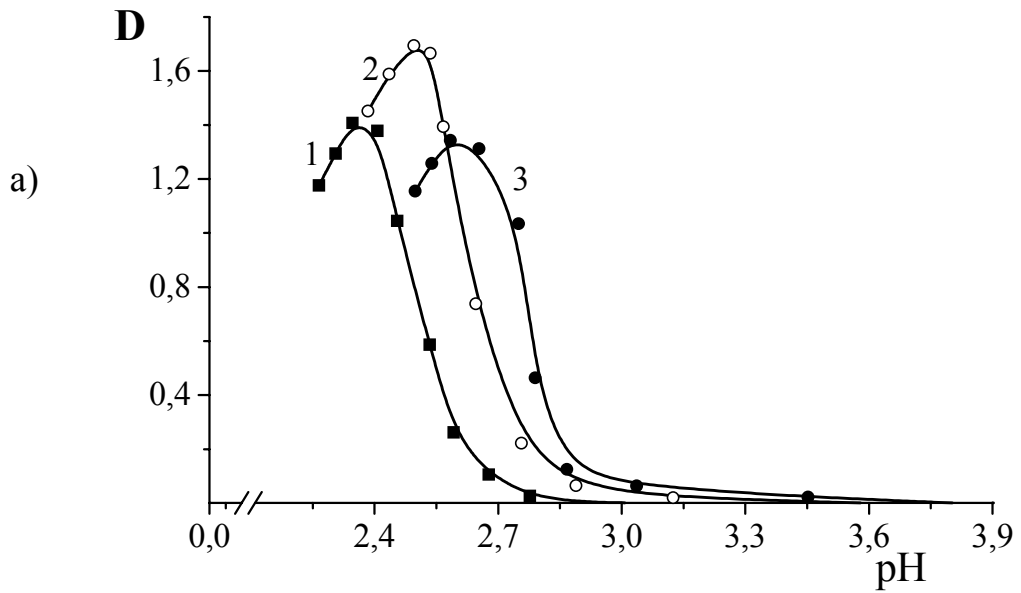
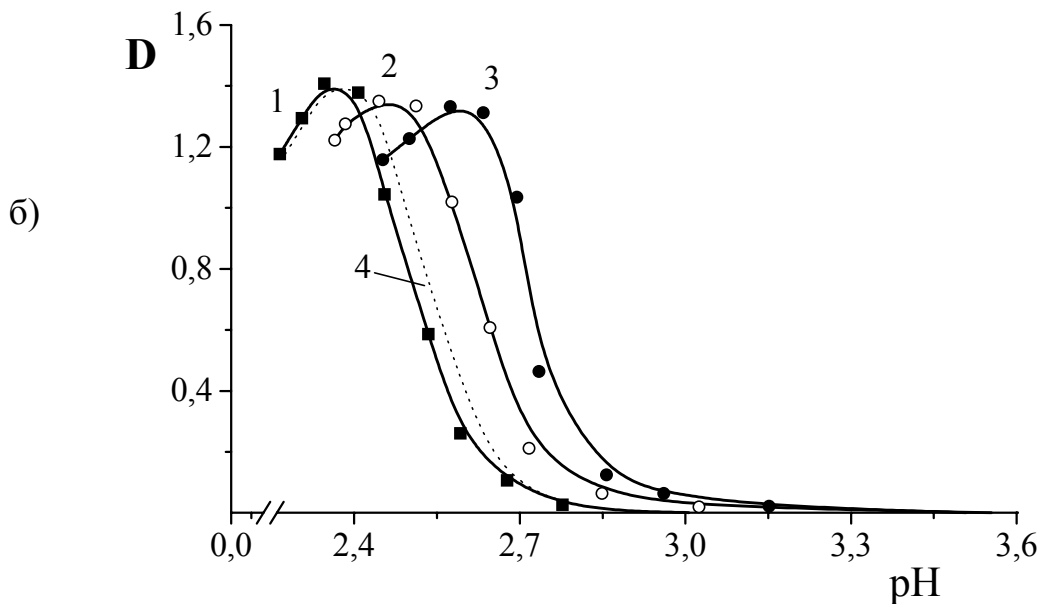


Рис. 9

Зависимость оптической плотности смесей ПГЭА – ПАК от рН среды



$[ПГЭА] = [ПАК] = 0,01$ основомоль/л; $[ПАК] : [ПГЭА] = 1 : 2$
 $[NaCl] = 0$ (1); $[ЦПБ] = 0,001$ (2); $[NaCl] = 0,001$ моль/л (3)



$[ПГЭА] = [ПАК] = 0,01$ основомоль/л; $[ПАК] : [ПГЭА] = 1 : 2$
 $[ЦПБ] = 0$ (1); $1 \cdot 10^{-4}$ (2); $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л(3); $[NaCl] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4)
 $M_w(ПАК) = 2,5 \cdot 10^5$

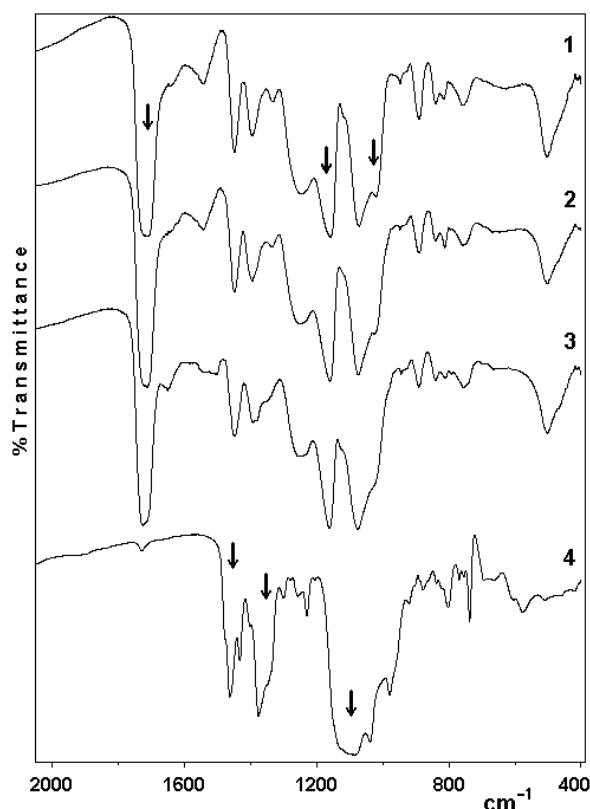
Рис. 10

На рисунке 10 представлена зависимость оптической плотности смесей растворов ПГЭА и ПАК от рН среды в присутствии добавок ЦПБ и NaCl. Видно, что при относительно высокой концентрации ПАВ в растворе (порядка 10^{-3} моль/л), эффект ее влияния на $pH_{кр}$ оказывается ниже, чем влияние обычной низкомолекулярной соли (рис. 10а).

В то же время, как видно из рисунка 10б, относительно малые концентрации ЦПБ (10^{-4} моль/л) в растворе оказывают заметное влияние на величину $pH_{кр}$ комплексообразования, в то время как NaCl при таком низком содержании практически никакого влияния на комплексообразующую способность ПАК не оказывает (рис. 10б, кривая 4).

Другим способом варьирования гидрофильно-гидрофобного баланса макромолекул является сополимеризация мономеров различной природы. В данной работе получены сополимеры ГЭА с винилбутиловым эфиром, являющимся гидрофобным по природе. На рисунке 11 представлены ИК-спектры гомо- и сополимеров ГЭА и ВБЭ, из которых по смещению характеристических полос поглощения в коротковолновую область видно, что при увеличении содержания сомономера ВБЭ в исходной мономерной смеси увеличивается его содержание в сополимере.

ИК спектры гомо- и сополимеров ГЭА – ВБЭ



ПГЭА (1), ГЭА-ВБЭ (80:20) (2), ГЭА-ВБЭ (40:60) (3),
ПВБЭ (4)

Рис. 11

При повышении температуры гомогенные растворы сополимеров ГЭА-ВБЭ подвергаются фазовому расслоению, то есть эти растворы обладают нижней критической температурой растворения (НКТР). На рисунке 12 представлены данные по исследованию оптической плотности водных растворов сополимеров ГЭА-ВБЭ различной концентрации. Видно, что с повышением температуры при достижении определенного ее значения мутность системы резко возрастает, что свидетельствует о разделении исходной гомогенной системы под действием температуры на две фазы – обогащенную и обедненную содержанием полимера. Необходимо заметить при этом, что нагревание растворов гомо-ГЭА не сопровождается фазовым разделением, следовательно, способность сополимеров ГЭА-ВБЭ в водных растворах к агрегации с повышением температуры обусловлена наличием в их структуре гидрофобного компонента ВБЭ.

Как видно из рисунка 12, с ростом концентрации сополимера в растворе температура фазового расслоения закономерно снижается. Аналогичные данные были получены для других, различных по составу, сополимеров и обобщены в виде фазовой диаграммы растворимости, представленной на рисунке 13. Видно, что значение критической температуры можно регулировать в широких пределах варьированием содержания гидрофобного компонента в составе сополимера.

На рисунке 14 представлены кривые прямого (а) и обратного (б) турбидиметрического титрования с участием гомо- и сополимеров ГЭА-ВБЭ. Концентрация ПГЭА и его сополимера соответствует 0,25%, что для ПГЭА соответствует 0,02 основомоль/л. Из рисунка хорошо видно влияние содержания гидрофобного компонента в полимере на его комплексообразующую способность. При титровании раствора полиакриловой кислоты повышение гидрофобности системы приводит к изменению положения максимума на кривой, т.е. к изменению состава поликомплекса в сторону большей стехиометрии. При обратном титровании повышение гидрофобности неионного полимера усиливает интерполимерную ассоциацию, не приводя к изменению состава ИПК.

На рисунке 15 представлена зависимость оптической плотности смесей (со)полимеров ГЭА-ВБЭ с поликарбонowymi кислотами от рН среды. Видно, что повышение содержания гидрофобных звеньев ВБЭ в составе сополимеров приводит к сдвигу $pH_{кр}$ в область больших значений. Следовательно, комплексообразующая способность (со)полимеров ГЭА-ВБЭ возрастает с повышением их гидрофобности. Кроме того, как видно из данных рисунка 15, переход от ПАК к ПМАК, обладающей более высокой гидрофобностью благодаря наличию в каждом мономерном звене метильной группы, сопровождается еще более заметным сдвигом $pH_{кр}$ в область менее кислых значений рН.

Для подтверждения образования водородной связи между комплексуемыми полимерами были записаны ИК-спектры интерполимерных комплексов и исходных полимерных компонентов. ИК-спектры комплексов (со)полимеров ГЭА с ПАК приведены на рисунке 16.

Зависимость оптической плотности раствора сополимера
ГЭА-ВБЭ (90:10) от температуры

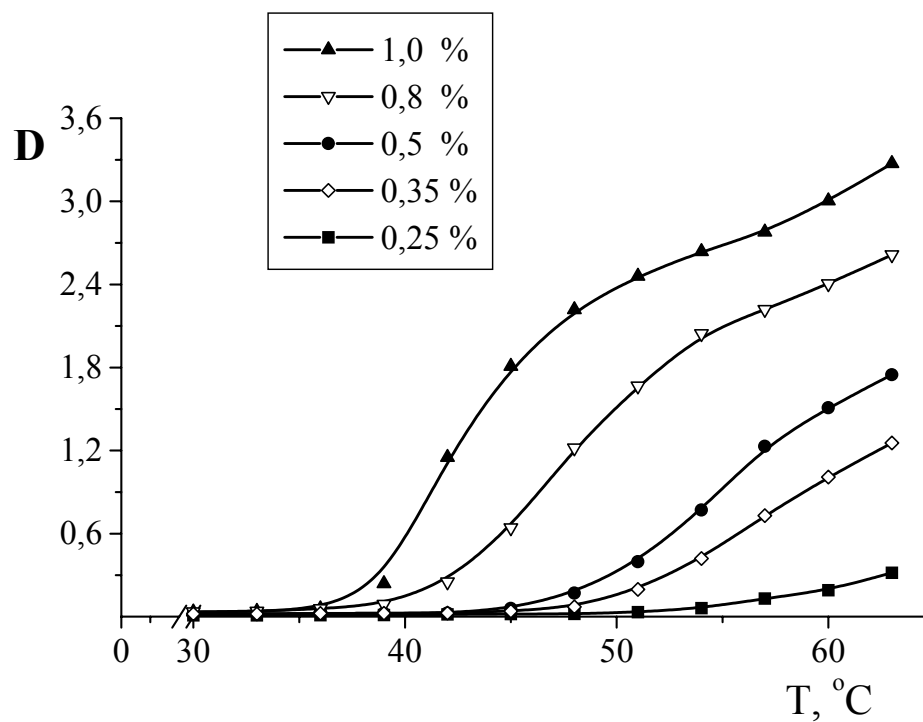


Рис. 12

Фазовые диаграммы сополимеров ГЭА – ВБЭ различного состава в воде

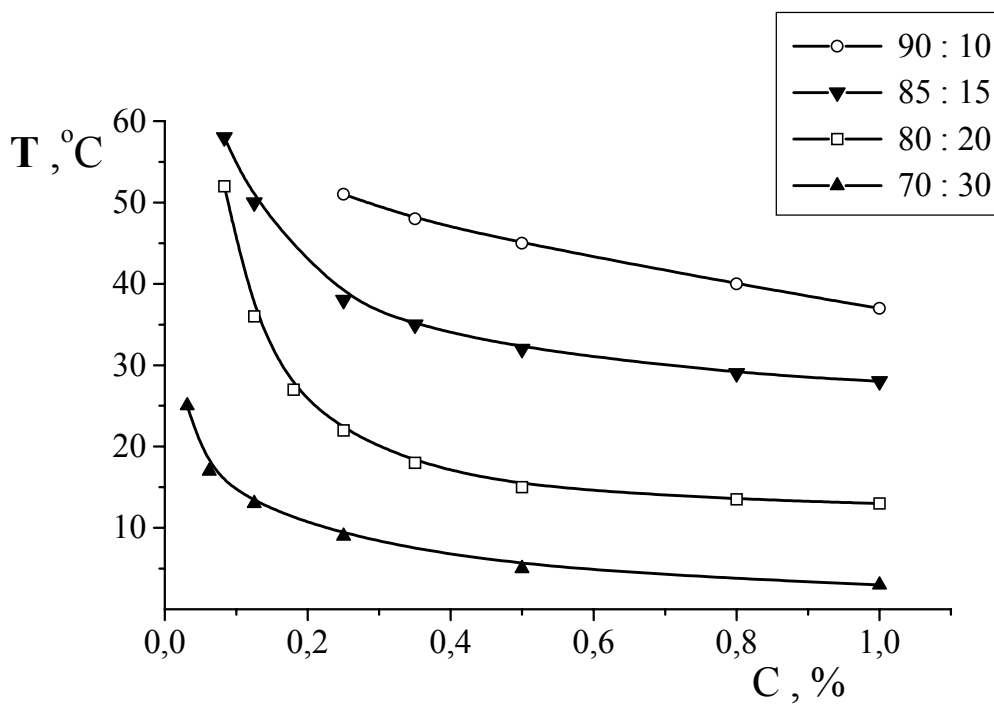
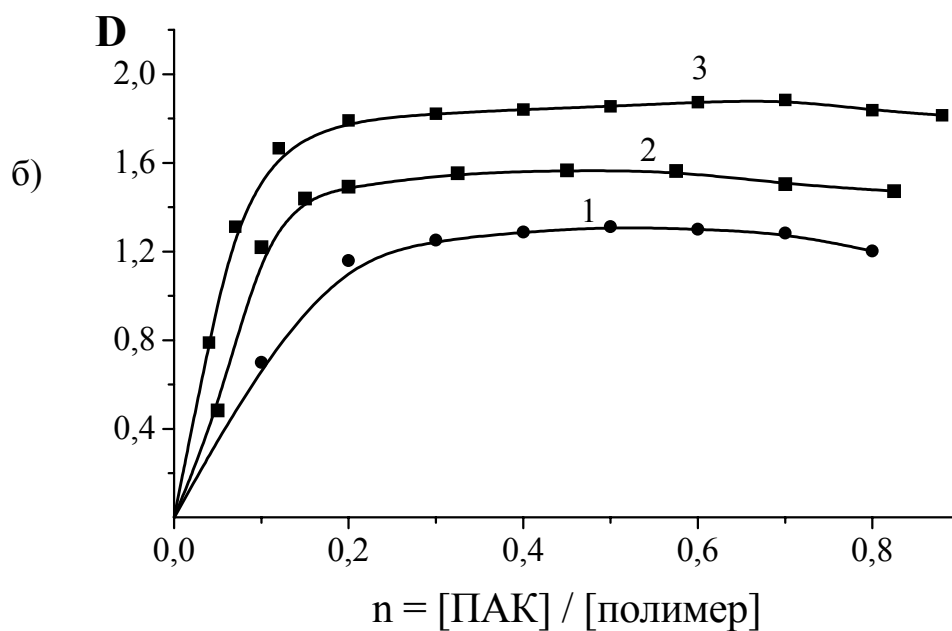
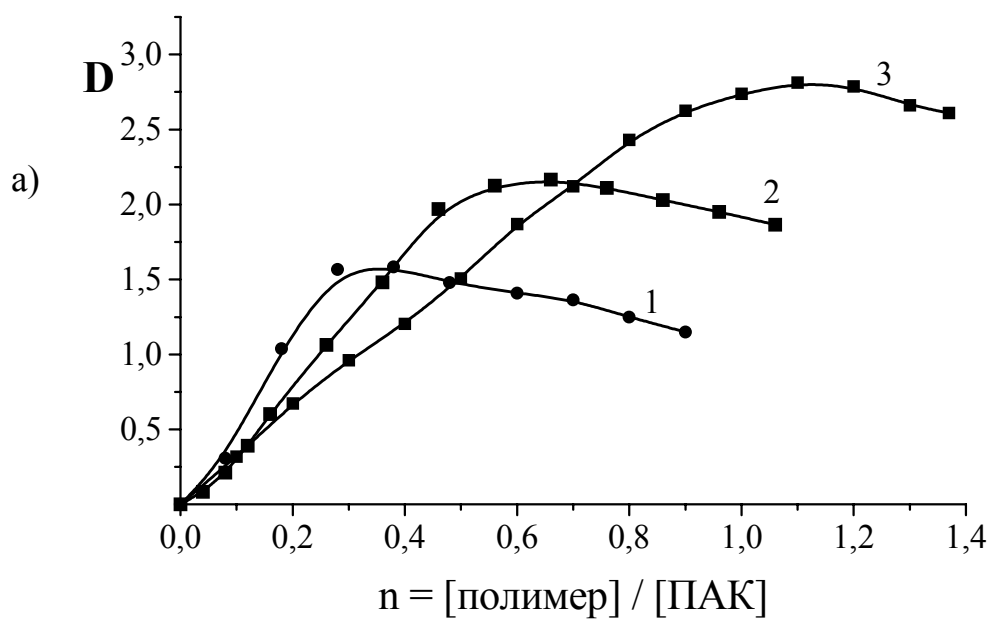


Рис. 13

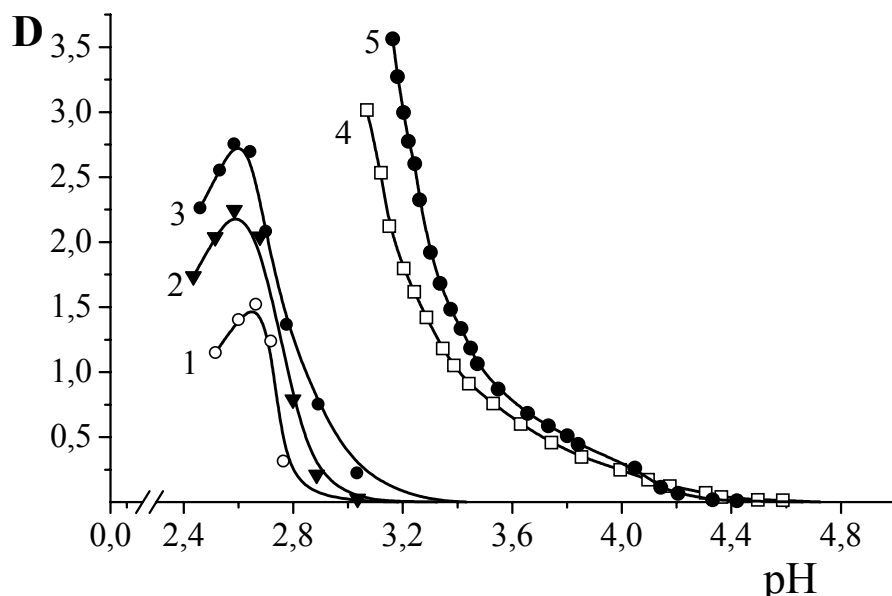
Турбидиметрическое титрование растворов ПАК и ПГЭА



[полимер] = 0,25% масс; [ПАК] = 0,02 основомоль/л
 ПГЭА (1), ГЭА – ВБЭ (95:5) (2), ГЭА – ВБЭ (90:10) (3)
 $M_w(\text{ПАК}) = 2,5 \cdot 10^5$; pH = 2,6

Рис. 14

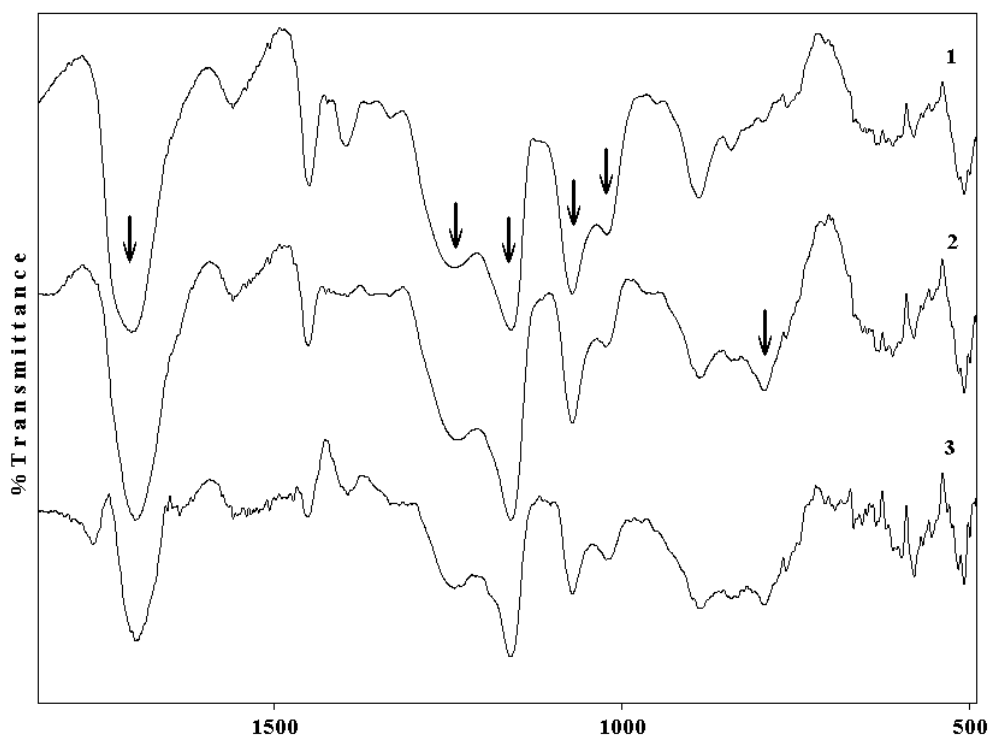
Зависимость оптической плотности смесей полимеров от рН среды



ПГЭА – ПАК (1), ГЭА-ВБЭ (95:5) – ПАК (2), ГЭА-ВБЭ (90:10) – ПАК (3),
 ПГЭА – ПМАК (4), ГЭА-ВБЭ (95:5) – ПМАК (5); [полимер] = 0,25% масс;
 [ПАК] = [ПМАК] = 0,02 основомоль/л; [поликислота] : [полимер] = 1:4
 $M_w(\text{ПАК}) = 2,5 \cdot 10^5$

Рис. 15

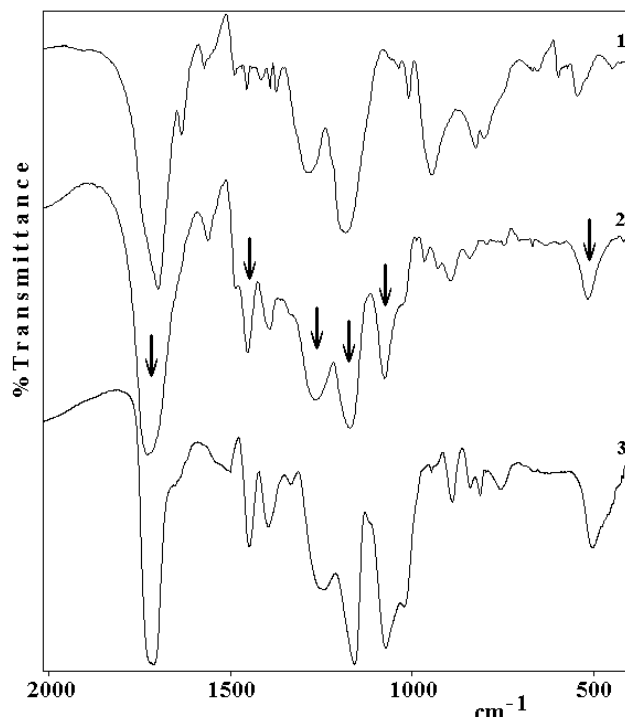
ИК-спектры интерполимерных комплексов



ИПК ПГЭА–ПАК (1), ГЭА-ВБЭ (95:5)–ПАК (2), ГЭА-ВБЭ (85:15)–ПАК (3)

Рис. 16

ИК-спектры ИПК и исходных компонентов



ПМАК (1), комплекс ПМАК–{ПГЭА-ВБЭ} (2),
сополимер ГЭА-ВБЭ (3); ГЭА:ВБЭ = 90:10

Рис. 17

На рисунке 17 представлены ИК-спектры сополимера ГЭА-ВБЭ, ПМАК и их интерполимерного комплекса. Из данных рисунков видно, что в спектрах ИПК в области "отпечатков пальцев" отчетливо проявляются характеристические полосы, относящиеся к исходным полимерным компонентам. При этом для полосы, принадлежащей валентным колебаниям карбонильной группы ПАК и ПМАК (1700 см^{-1}), наблюдается сдвиг в коротковолновую область (1723 см^{-1}), что обусловлено, очевидно, формированием водородной связи между $\text{C}=\text{O}$ карбоксила ПАК и ПМАК и гидроксильной группой мономерных звеньев ГЭА.

Таким образом, для новых гомо- и сополимеров ГЭА с ВБЭ установлено образование ИПК, стабилизированных водородными связями и имеющих компактную конформацию. В качестве критерия комплексообразующей способности макромолекул использована критическая величина pH комплексообразования. Показано, что повышение концентрации полимеров в растворе, ионной силы среды, молекулярной массы полимеров способствует стабилизации формируемых поликомплексов.

ВЫВОДЫ

1. Методом радикальной сополимеризации получены новые гомо- и сополимеры 2-гидроксиэтилакрилата с винилбутиловым эфиром. Показано, что для водных растворов сополимеров 2-гидроксиэтилакрилат-винилбутиловый эфир характерно наличие нижней критической температуры растворения, за счет достижения определенного гидрофильно-гидрофобного баланса макроцепи. Значение нижней критической температуры растворения удается регулировать в широких пределах варьированием содержания гидрофобного компонента в составе сополимера.

2. Впервые исследовано комплексообразование поли-2-гидроксиэтилакрилата с полиакриловой и полиметакриловой кислотами. Методами турбидиметрии, вискозиметрии, ИК-спектроскопии установлено образование поликомплекса, стабилизированного водородными связями. В качестве количественного критерия комплексообразующей способности макромолекул использована критическая величина pH комплексообразования ($pH_{кр}$). Показано, что повышение концентрации полимеров в растворе, молекулярной массы поликарбоновой кислоты, ионной силы раствора, добавок поверхностно-активного вещества способствует стабилизации образующихся поликомплексов. Переход от полиакриловой кислоты к полиметакриловой сопровождается заметным сдвигом величин $pH_{кр}$ в область более высоких значений, что свидетельствует о более высокой комплексообразующей способности полиметакриловой кислоты по сравнению с полиакриловой кислотой за счет дополнительной стабилизации формируемого комплекса гидрофобными взаимодействиями с участием метильных групп полиметакриловой кислоты.

3. Исследовано комплексообразование полученных новых сополимеров гидроксиэтилакрилат-винилбутиловый эфир с поликарбоновыми кислотами, определены величины $pH_{кр}$. Установлено, что сополимеры обладают более высокой способностью к комплексообразованию по сравнению с гомополимерами. Показано, что с ростом содержания звеньев винилбутилового эфира в составе сополимера величины $pH_{кр}$ сдвигаются в область более высоких значений pH , что свидетельствует о повышении их комплексообразующей способности, за счет гидрофобных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer Complexes // *Adv. Polym. Sci.* -1981.-V.41.-P.99-147.
2. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977.-264 с.
3. Tsuchida E., Abe K. Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes // *Adv. Polym. Sci.* -1982.-V.45.-P.1-125.
4. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. Interpolymer Complexation and Miscibility Enhancement by Hydrogen Bonding // *Adv. Polym. Sci.*-1999.-V. 146.-P.121-196.
5. Lau C., Mi Y. A study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) // *Polymer.*- 2002.-N.43.-P.823-829.
6. Chatterjee S.K., Chhabra M., Johri S. Thermodynamic studies of some complexation systems involving methacrylic acid – acrylamide copolymer, poly(vinyl pyrrolidone) and poly(ethylene oxide) // *J. Polym. Sci. -P. A: Polym. Chem.*- 1994.-V.32.-P.1169-1174.
7. Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А., Котомин С.В., Купцов С.А., Игонин В.Е., Гроховская Т.Е., Куличихин В.Г. Комплексообразование в смесях поливинилпирролидона с полиэтиленгликолем // *Высокомол. соед.Сер.А.*-1999.-Т.41.-№8.-С.1316-1330.
8. Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А., Игонин В.Е., Авдеев Н.Н., Куличихин В.Г. Стехиометрия комплекса поливинилпирролидона с полиэтиленгликолем // *Высокомол. соед. Сер.А.*-1999.-Т.41.-№8.-С. 1331-1340.
9. Jiang M., Qiu X., Qin W., Fei L. Intermacromolecular complexation due to specific interactions. 2. Nonradiative energy transfer fluorospectroscopy and nuclear magnetic resonance monitoring miscibility – complexation transition // *Macromolecules.*-1995.-V.28.-N.3.-P.730-735.
10. Rainaldi I., Cristallini C., Ciardelli G., Giusti P. Kinetics and reaction mechanism of template polymerization investigated by conductimetric measurements. Part 3. Radical polymerization of acrylic acid in the presence of poly(N-vinyl pyrrolidone) // *Polym. Int.*-2000.-V.49.-P.63-73.
11. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B., Dubolazov A.V., Esirkegenova S.Zh. pH effects in the formation of interpolymer complexes between poly(N-vinyl pyrrolidone) and poly(acrylic acid) in aqueous solutions // *Eur. Polym. J. -Ser. E.*-2003.-N.10.-P.65-68.
12. Копейкин В.В., Киппер А.И. Полиэлектролитные комплексы додецилсульфата натрия и катионного сополимера винилпирролидона в водных растворах // *Высокомол. соед. Сер.Б.*-2001.-Т.43.-№7.-С.1245-1250.
13. Hemker D.J., Garza V., Frank C.W. Complexation of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) with pyrene-end-labeled poly(ethylen glycol). PH and fluorescence measurements // *Macromolecules.*-1990.-N.23.-P.4411-4418.

14. Bokias G., Staikos G., Iliopoulos I., Audebert R. Interpolymer association between Acrylic acid copolymers and poly(ethylene glycol) : effect of the copolymer nature // *Macromolecules*.-1994.-V.27.-N.2.-P.427-431.
15. Шенков С., Барановский В.Ю. Комплексообразование полиметакриловой кислоты и полиэтиленгликоля в системе вода-органический растворитель // *Высокомолекулярное соединение. Сер.Б.* -1994.-Т.36.-№ 7.-С. 1212-1215.
16. Бельникевич П.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. Комплексообразование в водных растворах смесей полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом и его сополимерами // *Высокомолекулярное соединение. Сер.А.*-1989.-Т.31.-№ 8.-С.1691-1695.
17. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Шевелева Т.В. Влияние α -метильных групп на комплексообразующие свойства и структурные переходы в макромолекулах (со)полимеров N-изопропилакриламида и N-изопропил(мет)акриламида в водных средах // *Высокомолекулярное соединение. Сер.Б.*-2002.-Т.44.-№ 9.-С.1578-1581.
18. Воробьева Е.В., Крутько Н.П., Литманович А.А. Коллоидно-химические свойства поликомплексов на основе поликислот и полиакриламида // *Коллоидный журнал*.-1992.-Т.54.-№ 2.-С.60-63.
19. Karayanni K., Staikos G. Study of lower critical solution temperature behaviour of poly(vinyl methyl ether) aqueous solutions in the presence of poly(acrylic acid). The role of interpolymer hydrogen bonding interaction // *Eur. Polym. J.*-2000.-N.36.-P.2645-2650.
20. Анненков В.В., Мазяр Н.Л., Круглова В.А. Интерполимерные комплексы поли-5-винилтетразола и поли-1-винилазолов // *Высокомолекулярное соединение. Сер.А.* -2001.-Т.43.-№ 8.-С.1308-1314.
21. Nurkeeva Z.S., Mun G. A., Khutoryanskiy V.V. Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials // *Polym. Sci. -Ser. B.*-2001.-Vol.43.-N.5-6.-P.146-155.
22. Jing Bo, Khutoryanskiy V.V., Mun G. A., Nurkeeva Z.S. Polycomplexes and film compositions based on hydroxyethylcellulose and poly(acrylic acid) as systems for the controlled release of levomycetin // *Polym. Sci. Ser. A.*-2002.-V.44.-N.10.-P.1094-1098.
23. Родин В.В, Харенко А.В, Кеменова В.А Структура и свойства интерполимерных комплексов как полимерных носителей биологически активных соединений // *Коллоид. журнал*.-1996.-Т.58.-№.5.-С.659-667.
24. Nurkeeva Z.S., Mun G. A., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B., Dzhusupbekova A.B. Polymeric complexes of lidocaine hydrochloride with poly(acrylic acid) and poly (2-hydroxyethyl vinyl ether) // *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*-2002.-V.13.-N.7.-P.759-768.
25. Панарин Е.Ф., Копейкин В.В. Биологическая активность синтетических полиэлектролитных комплексов ионогенных поверхностно-активных веществ // *Высокомолекулярное соединение. Сер.С.*-2002.-Т.44.-№12.-С. 2340-2351.
26. Ramsay E., Hadgraft J., Birchall J., Gumbleton M. Examination of the biophysical interaction between plasmid DNA and the polycations, polylysine

- and polyornithine, as a basis of their differential gene transfection in-vitro // *Int. J. Pharm.*-2000.-N.210.-P. 97-107.
27. Карибьянц Н.С., Филиппова О.Е., Стародубцев С.Г. Конформационные переходы в интерполимерных комплексах геля полиметакриловой кислоты – полиэтиленгликоль // *Высокомолекулярное соединение. Сер. Б.*-1995.-Т.37.-№ 8.-С.1386-1391.
 28. Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Интерполимерные реакции между сетчатыми и линейными полиэлектролитами // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А.*-1988.-Т.30.-№ 10.-С.2120-2127.
 29. Bekturov E.A., Frolova V.A., Mamytbekov G.K. Swelling of poly(2-methyl-5-vinylpyridine) gel in linear sodium poly(acrylic acid) solution // *Macromol. Chem. Phys.*-1998.-N.199.-P. 1071-1073.
 30. Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е. Взаимодействие сеток полиакриловой кислоты с полиэтиленгликолем // *Высокомолекулярное соединение. Сер. Б.*-1992.-Т.34.-№ 7.-С.72-79.
 31. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. О поведении сильнонабухающих полиэлектролитных гидрогелей в растворах линейных полимеров // *Журнал прикладной химии.*-1992.-Т.65.-№11.-С.2622-2624.
 32. Yu X., Tanaka A., Tanaka K., Tanaka T. Phase transition of a poly(acrylic acid) gel induced by polymer complexation // *J. Chem. Phys.*-1992, 97, 10, 7805-7808.
 33. Bekturov E.A., Frolova V.A., Bimendina L.A. Swelling behavior of non-ionic poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) gel in a linear poly(acrylic acid) solution // *Macromol. Chem. Phys.*-1999.-N.200.-P.431-435.
 34. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. -544 с.
 35. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров. Ч. 2. М.: Советская энциклопедия, 1974. - С.187.
 36. Nurkeeva Z.S., Mun G. A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Complex Formation between poly(vinyl ether of diethylenglycol) and polyacrylic acid I. Effect of low molecular salts and phenols additives // *Eur. Polym. J.*-2001.-V. 37.-P.1233-1237.
 37. Nurkeeva Z.S., Mun G. A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Complex Formation between poly(vinyl ether of diethylenglycol) and polyacrylic acid II. Effect of molecular weight of polyacrylic acid and solvent nature// *Eur. Polym. J.*-2002.-V.38.-P.313-316.
 38. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Кан В.А., Сергазиев А.Д., Шайхутдинов Е.М. Влияние гидрофобных взаимодействий на комплексообразующие свойства сополимеров простых виниловых эфиров // *Высокомолекулярное соединение. Сер. Б.*-2001.-Т.43.-№ 10.-С.1867-1871.
 39. Howard K.A., Dash P.R., Read M.L., Kim W., Tomkins L.M., Nazarova O., Ulbrich K., Seymour L.W. Influence of hydrophilicity of cationic polymers on the biophysical properties of polyelectrolyte complexes formed by self-assembly with DNA // *Biochimica et Biophysica Acta.*-2000.-N.1475.-P.245-255.

40. Kurisawa M., Yokoyama M., Okano T. Transfection efficiency increases by incorporating hydrophobic monomer units into polymeric gene carriers // *J. Control. Release.*-2000.-N.68.- P.1-8.
41. Zhang G., Jiang M., Wu C. Intermacromolecular complexation due to specific interactions, 14. The chain architectural effect of block ionomers on complexation // *Macromol. Chem. Phys.*-2001.-N.202.-P.1750-1756.
42. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B. Effect of copolymer composition on interpolymer complex formation of (co)poly(vinyl ether)s with poly(acrylic acid) in aqueous and organic solutions // *Macromol. Rapid. Commun.*-2000.-N.21.-P.381-384.
43. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Kan V.A., Zotov A.A., Shaikhutdinov E.M. Interactions of linear and cross-linked poly(acrylic acid) with polyvinyl ether ethyleneglycol in some aliphatic alcohols // *Polymer Bulletin.*-2000.-N.44.-P.563-568.
44. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Ermukhambetova B.B., Akbauova A.T. Interpolymer complexes of (co)poly(ninyl ethers) of glycols and poly(carboxylic acids) // *Macromol. Chem. Phys.*-1995.-N.196.-P.2203-2209.
45. Arguelles-Monal W., Perez-Gramatges A., Peniche-Covas C., Desbrieres J., Rinaudo M. Conductimetric and viscometric study of the macromolecular complex between poly(acrylic acid) and poly(vinyl pyrrolidone) // *Eur. Polym. J.*-1998.-V.34.-N 5/6.-P.809-814.
46. Iliopoulos I., Halarý J.L., Audebert R. Polymer complexes stabilized through hydrogen bonds. Influence of "Structure defects" on complex formation: viscometry and fluorescence polarization measurements // *J. Polym. Sci. -P. A: Polym. Chem.*-1988.-V.26.-P.275-284.
47. Staikos G., Bokias G., Tsitsilianis C. The viscometric methods in the investigation of the polyacid – polybase interpolymer complexes // *J. Appl. Polym. Sci.*-1993.-V.48.-P.215-217.
48. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Веснеболоцкая С.А. О корректности использования вискозиметрии как теста на комплексообразование в смесях полимеров // *Высокомогл. соед. Сер.Б.* 2002.-Т.44.-№ 2.-С.341-346.
49. Koetz J., Koepke H., Schmidt-Naake G., Zarras P., Vogl O. Polyanion – polycation complex formation as a function of the position of the functional groups // *Polymer.*-1996.-V.37.-N.13.-P. 2775-2781.
50. Yu S.Y., Hirata M., Chen L., Matsumoto S., Matsukata M., Gong J.P., Osada Y. Formation of Soluble complexes by two-step surfactant bindings // *Macromolecules.*-1996.-V.29.-P.8021-8023.
51. Абилов Ж.А. Взаимодействие синтетических полиэлектролитов с ионными поверхностно-активными веществами в водных растворах. Автореф. дисс...канд. хим. наук. –Алма-Ата,1982.-25 с.

Публикации по результатам работы

1. Г.Т.Ахметкалиева, С.Н.Шмаков, Г.А.Мун, Р.А.Абдыкалыкова. Интерполимерные комплексы поли-2-гидроксиэтилакрилата с полиакриловой кислотой // Вестник КазНУ. Сер.хим.-2003.-№2(30).-С.145-147.
2. Г.Т.Ахметкалиева, С.Н.Шмаков, А.К.Султанкулова. Влияние гидрофобных взаимодействий на устойчивость интерполимерных комплексов (со)полимеров 2-гидроксиэтилакрилата и винилбутилового эфира с поликарбонowymi кислотами // Вестник КазНУ. Сер.хим.-2003.-№2(30).-С.208-211.