

УДК 541.49:542.928

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ИЗ ПОЛИКИСЛОТ
И ПОЛИОСНОВАНИЙ

О. А. Алексина, И. М. Паписов, А. Б. Зезин

Хорошо известно, что в результате полимеризации мономеров на макромолекулярных матрицах почти всегда образуются прочные комплексы, состоящие из цепей матрицы и образовавшегося на них полимера [1—4]. Количественное разделение таких комплексов на составляющие компоненты необходимо для исследования механизма полимеризации и строения образующихся на матрицах полимеров. Разрушение полимер-полимерных комплексов и осаждение одного из полимеров обычно не дает положительного результата, так как осаждающийся полимер всегда захватывает большое количество другого полимера. Нами разработан эффективный метод количественного разделения комплексов, образованных поликислотами и полиоснованиями.

Метод основан на том, что поликислоты — полиакриловая (ПАК), полиметакриловая (ПМАК) — способны образовывать два типа кооперативных комплексов. В области pH, где поликислоты сильно ионизированы, они образуют комплексы (вернее, полисоли) с полиоснованиями [5—7]; в области pH, где степень ионизации поликислот мала, они образуют комплексы за счет водородных связей с полизтиленгликолем (ПЭГ), поливинилпирролидоном и другими соединениями [3, 4]. Если в растворе присутствуют одновременно поликислоты, полиоснования и ПЭГ, то равновесие в такой системе будет выглядеть следующим образом:

$$\text{Комплекс I (полиоснавание + поликислота)} + \text{ПЭГ} \rightleftharpoons \text{Полиоснавание} + \text{Поликислота} + \text{ПЭГ} \rightleftharpoons \text{Комплекс II (поликислота + ПЭГ)} + \text{Полиоснавание}$$

Это равновесие будет нацело смещено в слабокислых нейтральных и слабощелочных средах влевую сторону, а в кислых средах — в правую.

Комплекс I можно, следовательно, разделить на поликислоту и полиоснавание, если его поместить в кислую среду и связать поликислоту в комплексе с ПЭГ (комплекс II), который легко отделить центрифугированием; полимерное основание (в виде соли) остается в маточном растворе.

Таким способом нами было проведено разделение комплексов ПМАК — поли-L-лизин (ПЛ), — синтезированный фирмой «Light», молекулярный вес 100 000 и ПМАК — поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ПДАЭМ), — полученный фотополимеризацией N,N-диметиламиноэтилметакрилата в массе в кварцевых ампулах при

Разделение комплексов ПЛ — ПМАК и ПА — ПМАК, полученных смешением компонентов и матричной полимеризацией

Комплексы поликислот с полиоснаваниями	Способ получения	Комплекс I		Комплекс II (ПЭГ + ПМАК)				Полиоснавание из маточного раствора		
		Полиоснавание		ПЭГ, г	вес комплекса, г	теоретически	экспериментально	N, %	г	N, %
		г	N, %							
ПЛ * — ПМАК	Смешение	0,28	13,4	0,0116	0,0058	0,0174	0,017	<0,30	0,0278	—
ПДАЭМ ** — ПМАК	«	0,1889	7,2	1,1034	0,0517	0,1551	0,1308	<0,30	0,1795	7,12
ПЛ — ПМАК	Полимеризация	0,0584	13,4	0,0250	0,0125	0,0375	0,0331	<0,30	0,0404	—
ПДАЭМ — ПМАК	«	0,3050	8,9	0,2200	0,1100	0,3300	0,3048	<0,30	0,2452	8,6

* Бромистоводородная соль.

** Хлористоводородная соль.

комнатной температуре, молекулярный вес 100 000. Эти комплексы получали двумя способами — смешением эквимолярных количеств растворов ПМАК с растворами бромистоводородных солей соответствующих полиоснований и полимеризацией в нейтральной среде: а) метакриловой кислоты в водной среде в присутствии эквимолярного количества ПЛ (в расчете на основной моль), б) N,N-диметиламиноэтилметакрилата в водной среде в присутствии эквимолярного количества ПМАК.

Разделение комплексов осуществляли, разрушая полиэлектролитный комплекс на макромолекулярные компоненты при $\text{pH} = 2,5$ [4] и добавляя к раствору такое количество ПЭГ, чтобы всю ПМАК связать в комплекс (как показано в работе [8]; ПЭГ и ПМАК входят в комплекс в эквимолярном отношении). Выпадающий в осадок комплекс ПЭГ — поликислота отделяли центрифугированием, полиоснование выделяли лиофильной сушкой маточного раствора.

Эффективность разделения контролировали: а) весовым методом, б) методом дисперсии оптического вращения, определяя концентрацию ПЛ в маточном растворе, в) методом элементарного микроанализа, анализируя состав комплекса ПЭГ — поликислота и полимера, остающегося в маточном растворе.

Полученные результаты приведены в таблице.

Из таблицы видно, что комплекс ПЭГ — поликислота образуется с количественным выходом и практически не содержит полимерного основания. Таким образом, предложенный метод разделения комплексов полиоснование — поликислота является весьма эффективным.

Выводы

1. Предложен эффективный метод разделения полимерных комплексов, образованных поликислотами и полиоснованиями, основанный на способности поликислот образовывать два типа кооперативных комплексов.

2. Проведено разделение полиэлектролитных комплексов полиметакриловая кислота (ПМАК) — поли-L-лизин и ПМАК — поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат, полученных как при смешении компонентов, так и при матричной полимеризации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, 161, 1131, 1965.
2. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 925, 1968.
3. I. Fergusson, S. A. O. Spahn, Europ. Polymer. J., 4, 611, 1968.
4. Е. Осада, А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 191, 399, 1970.
5. В. Б. Рогачева, Диссертация, 1970.
6. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., Б11, 327, 1969.
7. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., Б12, 826, 1970.
8. А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б12, 329, 1970.

SEPARATION OF POLYMER—POLYMER COMPLEXES

O. A. Alexina, I. M. Papisov, A. B. Zezin

Summary

A method of separating polyelectrolyte complexes is given. It is found that polyacids-polymetacrylic PMAA and polyacrylic PAA are capable of forming a cooperative complexes. In the range of pH where the polyacids are ionized they form complexes with polybases; in the range of pH where the degree of ionization is low they form complexes with polyethylene glycol.

Complexes of PMAA — PL and PA — PMAA prepared by mixing and by matrix polymerization were separated.

This method is shown to be highly effective.