

УДК 541.64 : 547.39.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИ-*L*-ЛИЗИНА
МЕТОДОМ ДИСПЕРСИИ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ

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

Известно, что противоположно заряженные полизэлектролиты в растворах способны кооперативно реагировать друг с другом, образуя прочные комплексы [1—3]. Свойства таких комплексов (физико-химические, механические и др.) в значительной степени отличаются от свойств исходных компонентов. Бинарные системы, состоящие из кооперативно связанных макромолекул, могут быть получены в принципе двумя путями — смешением растворов макромолекулярных компонентов или матричной полимеризацией мономера в присутствии макромолекул — матриц, способных кооперативно взаимодействовать с образующимся полимером [4—6].

Как было показано в работах [7, 8] на примере полимеризации метакриловой (МАК) и акриловой кислот на матрицах — полиэтиленгликолях (ПЭГ) в присутствии макромолекулярных матриц, все полимерные цепи растут в контакте с матрицами. Это происходит потому, что после присоединения к активному центру в растворе некоторого числа мономерных молекул растущая цепь достигает критической длины и ассоциирует с макромолекулярной матрицей; в дальнейшем рост цепи происходит уже на матрице. Определенный интерес представляют системы, в которых наряду с кооперативным взаимодействием матрицы с растущей цепью осуществляется также и достаточно сильное взаимодействие матрицы с мономером, так как здесь можно ожидать значительных кинетических эффектов.

В данной работе приводятся результаты исследования полимеризации МАК в присутствии поли-*L*-лизина (ПЛ) и некоторых свойств комплексов полиметакриловой кислоты (ПМАК) с ПЛ, полученных полимеризацией МАК на ПЛ и смешением растворов готовых макромолекулярных компонентов.

Методика эксперимента

МАК перегоняли перед опытом в вакууме. ПМАК получали радикальной полимеризацией МАК с перекисью водорода в качестве инициатора в атмосфере аргона при 80°. Молекулярный вес, измеренный вискозиметрически в абсолютном метаноле [9], равен 150 000. Полимер содержит триад: *синдио* — 60, *изо* — 8 и *гетеро* — 32% (определен методом ЯМР).

В качестве инициатора радикальной полимеризации МАК в присутствии ПЛ и других аминов использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).

Молекулярный вес гидробромида поли-*L*-лизина (Шухарт, ФРГ), равный 150 000, измеряли вискозиметрически и вычисляли по формуле, приведенной в [10]. Кинетику полимеризации и конформационные превращения ПЛ исследовали методом дисперсии оптического вращения (ДОВ) на приборе Джаско (Япония) в интервале длин волн 550—300 nm . Данные нормальной ДОВ обрабатывали с помощью уравнения Моффита [11] и рассчитывали параметр b_0 , используя метод наименьших квадратов. По данным ДОВ в области эффекта Коттона рассчитывали приведенное вращение на остаток. Спектры записывали в термостатированных кюветах длиною 0,1 дм. Перед началом полимеризации реакционную смесь в кювете продували аргоном в течение 1 часа. Реакцию между полизэлектролитами проводили, сливая водные растворы компонентов с концентрациями 0,005 моль/л при перемешивании. Соотношение ПМАК : ПЛ в реакционной смеси составляло 1 : 1 в расчете на осново-моль. pH растворов ПМАК и ПЛ и их смесей контролировали при помощи потенциометра ЛПМ-60М со стеклянным электродом. Титрование проводили в токе аргона.

Результаты и их обсуждение

Поскольку продуктом матричной полимеризации является комплекс ПЛ – ПМАК, нами была изучена реакция между ПЛ и ПМАК в водных растворах, приводящая к образованию этого комплекса, методом потенцио-

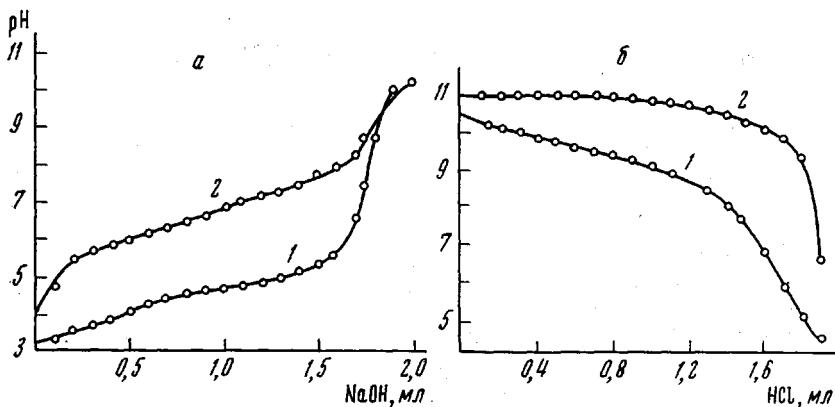


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования:
а — смеси ПМАК и ПЛ·HBr (1) и ПМАК (2) 0,05 н. NaOH в воде; б — ПЛ (1) и смеси ПЛ и ПМАК·Na (2) 0,05 н. HCl в воде; концентрация полиэлектролитов 0,05 н.

метрического титрования. Из рис. 1, а видно, что в отличие от кривой титрования ПМАК смесь ПМАК – ПЛ·HBr* титруется как сильная кислота, и равновесие смещено в сторону образования полиэлектролитного комплекса. Аналогичные результаты для ПЛ и смеси ПЛ – ПМАК·Na представлены на рис. 1, б, из которого видно, что в отличие от кривой титрования полиоснования смеси полиэлектролитов титруются в более узком интервале и при более высоких значениях pH. Реакции подобного типа были изучены ранее в работе [12], где также обсуждены основные особенности реакций обмена в растворах полиэлектролитов. По формуле, предложенной в работе [12], можно, пользуясь кривыми потенциометрического титрования, рассчитать степень превращения θ^{**} в реакции полиэлектролитов. Из рис. 2 следует,

что как в кислой, так и в щелочной области реакция протекает в узком интервале pH. Аналогичные зависимости получены ранее для системы ПЛ – ПАК [12]. На экспериментальной кривой (кислая ветвь) для ПМАК – ПЛ·HBr имеется точка перегиба, соответствующая $\theta = 20\%$. Эта кривая существенно отличается от кривой $\theta = f(\text{pH})$ для си-

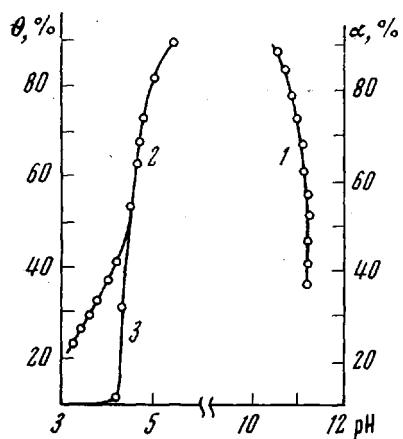


Рис. 2. Кривые зависимости степени превращения θ для смеси ПЛ – ПМАК·Na (1) и ПЛ·HBr – ПМАК (2) и степени спиральности α для смеси ПЛ·HBr – ПМАК (3) от pH

стемы ПЛ – ПАК [13]. Наблюдаемые аномалии реакции обмена для системы ПМАК – ПЛ, видимо, связаны с конформационным превращением ПМАК, а именно с разрушением компактной структуры ПМАК [13].

* Здесь и далее макромолекулярные компоненты смешивали в эквимольных количествах.

** θ рассчитывали в предположении эквимольного соотношения макромолекулярных компонентов в комплексе.

Конформационные превращения ПЛ, сопровождающие реакцию, были изучены методом ДОВ. Из рис. 3, а видно, что конформационный переход клубок — спираль для ПЛ происходит в интервале pH 9–9,5, а для смеси ПЛ·НBr — ПМАК в интервале pH 4–4,5, т. е. образование полизлектролитного комплекса приводит к стабилизации α -спираль-

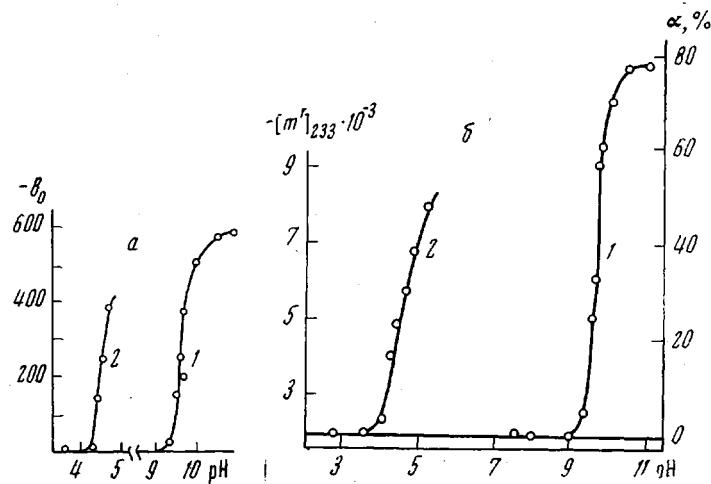


Рис. 3. Кривые зависимости параметра θ_0 для ПЛ (1) и смеси ПЛ·НBr — ПМАК (2) (а) и приведенного вращения для смеси ПЛ·НCl и изомасляная кислота (1) и ПЛ·НCl—ПМАК (2) (б) от pH

ной конформации ПЛ в комплексе. Аналогичный эффект наблюдался для комплекса ПЛ — ПАК [12]. Данные ДОВ в области эффектов Коттона (рис. 3, б) хорошо согласуются с данными для нормальной дисперсии. Низкомолекулярный аналог ПМАК — изомасляная кислота не вызывает никаких конформационных изменений ПЛ. Конформационный переход ПЛ в комплексе происходит так же кооперативно, как и свободного ПЛ. То обстоятельство, что предельная степень спиральности не достигает 100%, а только приближается к 65%, вызвано неэквимольным соотношением ПЛ и ПМАК в конечном продукте реакции — комплексе. Данные элементного анализа приводят к соотношению 2 : 3 (ПЛ : ПМАК). Отсюда следует, что часть ПЛ при смешении его с ПМАК в эквимольных количествах остается свободной, т. е. в конформации клубка. Если сопоставить профиль конформационного перехода с зависимостью степени превращения в реакции ПЛ·НBr — ПМАК от pH (рис. 2), можно видеть, что зависимость θ от pH совпадает с зависимостью степени спиральности от pH лишь в том случае, когда степень превращения превышает 30%. Это говорит о том, что при достаточно малых степенях превращения происходит образование сравнительно коротких последовательностей пар звеньев, длина которых меньше некоторой критической, достаточной для образования α -спирали. По мере увеличения выхода продукта реакции длина последовательностей пар связанных звеньев возрастает, превысив критическую, что и приводит к конформационному переходу. Таким образом, образование комплекса ПМАК с ПЛ при pH > 4 сопровождается конформационным превращением ПЛ клубок — спираль. Это дает возможность определить концентрацию ПМАК в смеси с ПЛ методом ДОВ в области pH 5–9, где ПЛ существует в α -спиральной конформации только в комплексе с ПМАК. Поэтому метод ДОВ может быть при соответствующей калибровке применен для контроля скорости полимеризации МАК в указанный области pH. В этой области МАК (pK 4,36 [13]) ионизирована практически полностью. В специальных опытах было показано, что в области pH 4,5–9, где выход комплекса ПМАК — ПЛ максимален и не

зависит от рН-среды, степень спиральности ПЛ в комплексе не зависит от рН, а определяется только соотношением ПМАК : ПЛ.

На рис. 4 представлена зависимость параметра b_0 от состава смеси ПМАК — ПЛ·НВг; измерения проводили при pH 7, концентрация ПЛ·НВг в растворе постоянна и равна $2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Степень спиральности ПЛ в смеси растет линейно с увеличением мольного соотношения ПМАК : ПЛ в системе, т. е. практически вся ПМАК, которая вводится в раствор, связывается с ПЛ, вызывая его спирализацию. Угловой коэффициент прямой отличен

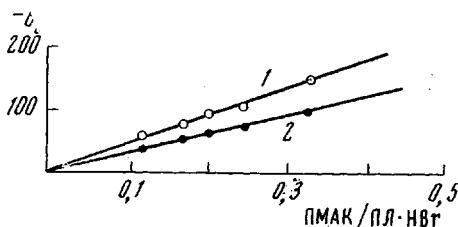


Рис. 4

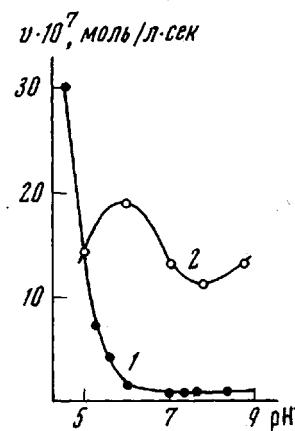


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость b_0 от состава смеси ПМАК — ПЛ·НВг (1) и калибровочная кривая 2, построенная с учетом разницы в составах модельного комплекса и комплекса, образующегося при полимеризации

Рис. 5. Зависимости скорости полимеризации от pH раствора при 65° для МАК (1) и смеси МАК — ПЛ·НВг (2), $[ПЛ] = 2,3 \cdot 10^{-2}$; $[МАК] = 3,5 \cdot 10^{-2}$ и $[ДАК] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л

от единицы, т. е. компоненты входят в комплекс не в эквимольном соотношении. Основная ошибка при определении конверсии указанным способом может быть связана с тем, что комплексы, образовавшиеся при матричной полимеризации и при смешении готовых компонентов, могут иметь разный состав и строение, т. е. не быть тождественны друг другу. Это обстоятельство, однако, легко учесть, исследуя свойства комплекса, полученного в результате полимеризации, что и было сделано в данной работе. Оказалось, что в комплекс, полученный при матричной полимеризации, компоненты входят в эквимольном соотношении. При разрушении комплекса ПЛ — ПМАК, полученного в результате матричной полимеризации, и повторном осуществлении реакции между имеющимися компонентами они, как и в случае модельных систем, образуют комплекс состава 2 : 3. Это дало возможность рассчитать теоретическую калибровочную кривую (рис. 4). Измерение скорости полимеризации МАК в присутствии ПЛ проводили в области pH 5—9. Выход полимера определяли бромометрическим титрованием. Эти данные хорошо согласуются с литературными [14]. Как видно из рис. 5, в присутствии ПЛ в области pH 6—9 скорость образования ПМАК повышается более чем на порядок. Ускорение полимеризации явно связано с полимерной природой добавки ПЛ, так как в присутствии мономерного *d*, *l*-лизина и *n*-бутиламина (низкомолекулярных аналогов ПЛ) при концентрациях, сравнимых с концентрацией ПЛ, возрастания скорости полимеризации МАК при pH 7 не наблюдалось. В последнем случае скорость полимеризации контролировали с помощью ДОВ следующим образом. Реакционную смесь, содержащую МАК, инициатор и *d*, *l*-лизин или *n*-бутиламин, выдерживали в токе аргона при 65° в течение 3 час., затем, охладив до комнатной температуры, добавляли ПЛ. Измерение ДОВ показало, что в реакционной смеси ПМАК практически полностью отсутствовала. (Методом ДОВ при выбранных условиях

эксперимента можно обнаружить присутствие ПМАК в реакционной смеси, если $\theta > 5\%$.)

Ускорение полимеризации МАК на матрице ПЛ может быть связано как с изменением условий обрыва из-за окклюзии растущих радикалов в плотных клубках комплекса, так и с увеличением константы роста, так как цепи ПМАК растут в поле положительно заряженной макромолекулы-матрицы, вследствие чего ослабляется электростатическое отталкивание конца растущей цепи с мономером.

Выводы

1. Методами потенциометрического титрования и дисперсии оптического вращения изучены реакции образования полизелектролитного комплекса поли-L-лицина (ПЛ) и полиметакриловой кислоты в водных растворах при смешении макромолекулярных компонентов, а также при полимеризации метакриловой кислоты в водных растворах в присутствии ПЛ.

2. Показано, что устойчивой конформацией ПЛ в комплексе является конформация α -спирали.

3. Показано, что в присутствии ПЛ в интервале pH 5–9 скорость радикальной полимеризации метакриловой кислоты увеличивается более чем на порядок. Низкомолекулярные аналоги ПЛ в аналогичных условиях не влияют на скорость полимеризации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaels, R. Mikkä, J. Phys. Chem., **65**, 1765, 1961.
2. A. Michaels, E. Falkenstein, N. Seheider, J. Phys. Chem., **69**, 1456, 1965.
3. A. Michaels, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **10**, 765, 1969.
4. В. А. Кабанов, Успехи химии, **36**, 217, 1967.
5. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 925, 1968.
6. J. Ferguson, S. A. O. Shah, Европ. Polymer J., **4**, 611, 1968.
7. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Е. Осада, М. Лексано-Брито, Ж. Реймонт, А. Н. Гвоздецкий, Высокомолек. соед., **A14**, 2462, 1972.
8. Е. Осада, А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **191**, 399, 1970.
9. N. M. Wiederholt, A. R. Brown, J. Polymer Sci., **8**, 651, 1952.
10. A. Yagou, A. Bergere, Biochem. Biophys. Acta, **69**, 397, 1967.
11. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, 1968, стр. 119.
12. О. А. Алексина, Диссертация, 1972.
13. В. Б. Рогачева, Диссертация, 1970.
14. A. Katchalsky, E. Blaue, Trans. Faraday Soc., **47**, 1360, 1970.