

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1974

УДК 541(64+124.7)

ВЛИЯНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ГРУПП, ВВЕДЕНИХ В ПОЛИМЕРНУЮ ЦЕЛЬ, НА ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

C. П. Валуева, А. Б. Зезин, В. А. Савин

Исследовано влияние неионогенных, гидрофобных групп, введенных в цепь полиэлектролита, на обменную реакцию между полистиролсульфатом натрия и поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом. В качестве мономера, содержащего неионогенные гидрофобные группы, использован 3-*o*-метакриловый эфир 2,4-ди-*o*-тозиллевоглюказана.

Известно, что в результате обменных реакций между полимерными солями (полистиролсульфонат натрия (ПСС-На) — поливинилбензилтри-метиламмонийхлорид), а также между полимерными кислотами (основаниями) и солями полимерных оснований (кислот) наблюдается образование комплексов, в которых макромолекулы удерживаются благодаря электростатическим взаимодействиям [1—7]. Ряд уникальных свойств, которыми обладают полиэлектролитные комплексы, сделал их весьма перспективными с точки зрения использования в медицине и биохимии. В связи с этим особый практический и теоретический интерес приобретают вопросы модификации полиэлектролитных комплексов. Одним из возможных способов модификации полиэлектролитных комплексов является введение в цепи реагирующих полиэлектролитов (или в одну из них) неионогенных групп. Варьируя количество, гидрофильно-гидрофобные свойства и стерические характеристики вводимых неионогенных групп, очевидно, можно направленно изменять свойства образующихся полиэлектролитных комплексов.

В предлагаемой статье сообщаются результаты исследования влияния неионогенных, гидрофобных групп, введенных в цепь полиэлектролита, на обменную реакцию между ПСС-На и поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом (ПДМАМ), которая рассматривалась нами как стандартная система. В качестве мономера, содержащего неионогенные, гидрофобные группы, мы использовали 3-*o*-метакриловый эфир 2,4-ди-*o*-тозиллевоглюказана (ДТМЛГ), синтезированный по методике [8]. Объемные углеводные заместители ДТМЛГ позволяют оценить роль фактора стерического соответствия реагирующих макромолекул в реакциях комплексообразования.

Экспериментальная часть

ПСС-На получали радиационной полимеризацией 20%-ного водного раствора СС-На. Интегральная доза $5 \cdot 10^6$ р. Полимер высаживали метанолом, сушили в вакуме. M_n , определенный в 0,1 н. NaCl, равен 300 000.

ПДМАМ получали фотополимеризацией *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАМ) в блоке при комнатной температуре. Полимер дialisировали и лиофильно высушивали. Средний молекулярный вес ПДМАМ, рассчитанный из данных вискозиметрии и седиментации по формуле Флори — Мандельберна, равен 100 000.

Сополимеры СС-На и ДТМЛГ получали радикальной сополимеризацией в ДМСО с перекисью бензоила (0,5% от веса мономера) в качестве инициатора при 70°. Сополимеры высаживали ацетоном, отмывали водой и высушивали в вакууме. Состав сополимера определяли по числу омыления при щелочном гидролизе и методом потенциометрического титрования омыленного сополимера.

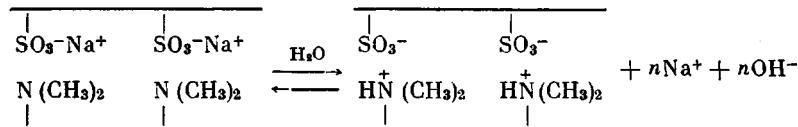
Щелочной гидролиз сополимера проводили кипячением в спиртовой щелочи в течение 4 час., сополимер отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали.

Сополимеры ДТМЛГ и ПДМАМ получали радикальной сополимеризацией в ДМСО, инициированный УФ-светом. Сополимеры высаживали метанолом, промывали водой, растворяли в бензole и высушивали лиофильно. Состав сополимера определяли по данным потенциометрического титрования и элементного анализа. pH растворов и их смесей контролировали при помощи потенциометра ЛПМ-60 М со стеклянным электродом в качестве измерительного.

Выделение полиэлектролитных комплексов проводили на ультракентрифуге «SpincoL-2». Скорость вращения ротора 30 000 об/мин, время центрифугирования – 3 часа. Исследование надосадочных жидкостей проводили на спектрометре «Specord», используя кюветы шириной 1 см. Коэффициент экстинкции ПСС-На и сополимера (СС-На+ДТМЛГ) рассчитывали по отношению оптической плотности к концентрации для нескольких независимых концентраций и брали среднюю величину.

Результаты и их обсуждение

Реакция между ПСС-На и ПДМАМ, как и другие реакции обмена между полиоснованием и полисолью [9], сопровождается повышением pH раствора, что свидетельствует об образовании солевого комплекса по схеме



Исследование стехиометрии комплексов, образующихся в результате реакции ПСС-На – ПДМАЭМ, показало, что в щелочной области при различных значениях pH (и соответственно различных степенях превращения) компоненты входят в состав комплекса в эквимолярном соотношении. Комплекс выделяли ультракентрифугированием и исследовали надосадочную жидкость на присутствие реагирующих компонентов методами УФ-спектроскопии и потенциометрического титрования. В соответствии с найденной стехиометрией степень превращения в реакции комплексообразования

$$\theta = \frac{\text{число солевых связей в комплексе}}{\text{число функциональных групп любого полиэлектролита в комплексе}} = c_K / c_0$$

Концентрацию солевых связей в комплексе при любом значении pH можно определить из данных потенциометрического титрования, воспользовавшись известной формулой [7]. Полученная в соответствии с этими расчетами кривая зависимости θ от pH приведена на рис. 1. Исследование систем сополимеры различного состава (СС-На+ДТМЛГ) – ПДМАМ проводили, смешивая эквимолярные количества сополимеров и ПДМАМ (в расчете на звенья СС-На и ДМАМ – 0,005 M) и титруя смеси HCl. Определение состава комплекса в реакциях сополиэлектролит – ПДМАМ методом скоростной седиментации аналогично тому, как это было описано для стандартной системы, показало, что стехиометрия комплекса в реакциях сополиэлектролит – ПДМАМ не изменяется с формальной точки зрения по сравнению со стандартной системой, т. е. соотношение в комплексе ионогенных групп СС-На и ДМАМ остается 1:1. Поэтому при расчете θ в реакциях с участием сополиэлектролита мы пользовались тем же

соотношением, что и для стандартной системы. Из рис. 1 видно, что с увеличением мольной доли ДТМЛГ в сополимере от 15 до 40 мол. % степень связывания в реакции комплексообразования постепенно уменьшается при любом значении pH. Сополимеры, содержащие более 40 мол. % ДТМЛГ, не взаимодействуют с полиоснованием, так как смесь сополимер — ПДМАМ в этих случаях титруется как свободное полиоснование.

Ранее было отмечено, что при переходе от стандартной системы к системе сополимер — ПДМАМ валовая концентрация реакционноспособных групп СС-На и ДМАМ не менялась (0,005 моль/л), изменялась лишь их концентрация в цепи ПСС-На. Можно предполагать, если бы реакция в такой системе развивалась по принципу образования случайных контактов между полимерными цепями или, что то же самое, продукт реакции представлял собой взаимно перепутанные полимерные цепи, это не должно было бы привести к существенному падению реакционной способности цепочки сополимеров. На самом деле реакционная способность падает и тем значительнее, чем больше содержание неионогенных групп в сополимере. Такое изменение реакционной способности полимеров согласуется с

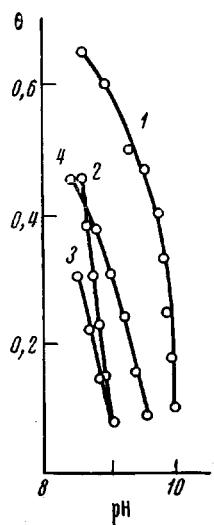


Рис. 1

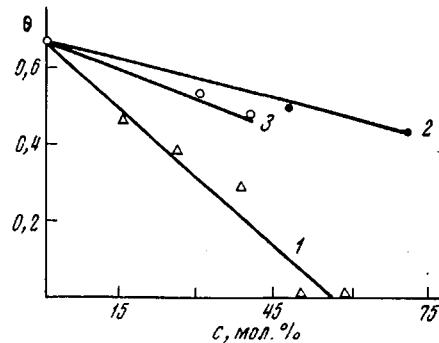


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения от pH раствора для ПСС-На — ПДМАМ (1) и сополимеров (СС-На + 15 мол. % ДТМЛГ) — ПДМАМ (2), (СС-На + 40 мол. % ДТМЛГ) — ПДМАМ (3) и (ДМАМ + 40 мол. % ДТМЛГ) — ПСС-На (4). Растворитель — ДМФА — вода (8:2)

Рис. 2. Зависимость степени превращения при pH 8,4 в реакции сополимер — электролит — ПДМАМ от концентрации неионогенных звеньев в сополимере для (СС-На + ДТМЛГ) — ПДМАМ (1); (СС-На + ММА) — ПДМАМ (2) и (ДМАМ + ДТМЛГ) — ПСС-На (3)

моделью, предложенной для реакций образования полиэлектролитных комплексов, как реакций, протекающих в микрообластях, состоящих из небольшого числа макромолекул — «микрореакторов» [10]. Реакция в микрореакторах должна осуществляться по принципу кооперативной реакции «прорастания» последовательности реагирующих единиц. В этом случае дефекты, которые вводятся объемными неионогенными группами ДТМЛГ должны существенно ограничивать протекание такой реакции и увеличивать протяженность несвязанных участков макромолекул.

Зависимость θ при определенном значении pH от содержания в сополимере неионогенных звеньев является линейной в широком интервале изменения состава сополимера и ее можно удовлетворительно описать уравнением прямой

$$\theta = \theta_0 - bx,$$

где θ_0 – степень превращения в стандартной системе, x – мольная доля неионогенных звеньев в сополимере, b – угловой коэффициент прямой. Угловой коэффициент этой прямой можно рассматривать как характеристику, отражающую меру экранирования функциональных групп сополимера неионогенными заместителями. Угловой коэффициент зависимости θ системы сополимер (СС-На+ДТМЛГ) – ПДМАМ от мольной доли ДТМЛГ в сополимер равен 1,2 (рис. 2). С формальной точки зрения это означает, что каждая группа ДТМЛГ выключает из реакции комплексообразования одну ионогенную группу СС-На. Совсем иная картина наблюдается для реакций сополимер (СС-На+ММА) – ПДМАМ, где сополиэлектролит содержит неионогенные звенья с менее объемным заместителем у метакриловой группы. Уменьшение θ в этом случае менее существенно, чем для системы сополимер (СС-На+ДТМЛГ) – ПДМАМ. Зависимость θ от содержания в сополимере неионогенных звеньев ММА представляет собой прямую с угловым коэффициентом 0,2 (рис. 2). Следовательно, введение в цепь ПСС-На неионогенных звеньев ММА не приводит к существенному изменению реакционной способности полиэлектролита. В исследуемых сополимерах СС-На с ДТМЛГ и СС-На с ММА характер распределения неионогенных звеньев задается константами сополимеризации соответствующих сомономеров. Сравнение величин этих констант показывает, что в обоих случаях получаются статистические сополимеры, в которых неионогенные звенья распределены довольно равномерно вдоль полимерной цепи. Таким образом, различие между исследуемыми сополимерами заключается только в структурных параметрах неионогенных звеньев: ММА и ДТМЛГ. Отсюда следует, что изменение реакционной способности полиэлектролита при введении в его цепь неионогенных звеньев определяется в значительной мере структурными параметрами последних. Если опираться на эти рассуждения, то введение ДТМЛГ в цепь ПДМАМ, мономерное звено которого по своей стерической характеристике не столь отличается от ДТМЛГ, не должно существенно менять реакционную способность ПДМАМ в реакциях образования полиэлектролитного комплекса. Для подтверждения этого предположения нами были проведены исследования системы сополимер (ДМАМ+ДТМЛГ) – ПСС-На в условиях, аналогичных описанным ранее для других сополимеров. Анализ кривых зависимости θ от pH для систем сополимер (ДМАМ+ДТМЛГ) – ПСС-На и сополимер (СС-На+ДТМЛГ) – ПДМАМ, в которых содержание неионогенных звеньев ДТМЛГ одинаково, показывает, что для сополимера ДТМЛГ и ДМАМ (рис. 1) наблюдается лучшая корреляция со стандартной системой, чем для сополимера СС-На и ДТМЛГ (рис. 1, кривая 3). Мера экранирования функциональных групп неионогенными звеньями ДТМЛГ в цепи ПДМАМ, выраженная через угловой коэффициент зависимости θ от состава сополимера, равна 0,5 (рис. 2), т. е. существенно меньше, чем в случае введения ДТМЛГ в цепь ПСС-На.

Таким образом, изменение реакционной способности полиэлектролита при введении в его цепь неионогенных звеньев в значительной мере определяется геометрическим соответствием последних и мономерного звена полимера, в который вводятся неионогенные звенья. Рассмотренные нами реакции с участием сополимеров СС-На с ДТМЛГ и СС-На с ММА представляют два крайних случая влияния неионогенных звеньев на реакцию образования полиэлектролитного комплекса. Система сополимер (СС-На+ММА) – ПДМАМ является примером реакции комплексообразования сополимера, неионогенные звенья которого не вносят дополнительных стерических затруднений в реакцию комплексообразования соответствующих гомополиэлектролитов. Система сополимер (СС-На+ДТМЛГ) – ПДМАМ иллюстрирует случай существенного нарушения структурной комплементарности реагирующих макромолекул при введении неионоген-

чного звена, стерически несоответствующего мономерному звену полиэлектролита, в цепь которого он вводится.

Возможность промежуточных вариантов показана на примере системы сополимер (ДМАМ+ДТМЛГ) — ПСС-На.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Mickaelis, R. Miekka, J. Phys. Chem., **65**, 1765, 1961.
2. A. Mickaelis, L. Mir, N. Schneider, J. Phys. Chem., **69**, 1447, 1965.
3. A. Mickaelis, Industr. and Engng Chem., **57**, 32, 1965.
4. A. Mickaelis, Encyclopedia of Polymer Science and Technol., **10**, 765, 1969.
5. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., **Б11**, 327, 1969.
6. В. Б. Рогачева, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **Б12**, 340, 1970.
7. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **Б12**, 826, 1970.
8. С. П. Валуева, Е. П. Чернева, В. А. Каргин, Н. М. Мерлис, Высокомолек. соед., **Б13**, 468, 1971.
9. В. Б. Рогачева, Диссертация, 1971.
10. В. В. Луценко, Диссертация, 1972.