

УДК 541.64:532.77:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА КООПЕРАТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

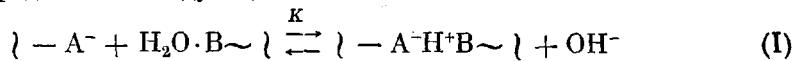
***B. B. Луценко, A. B. Зезин, P. I. Калюжная***

Показано, что в рамках обычных представлений о равновесии реакций не удается объяснить экспериментально наблюдаемые явления в реакциях между полиэлектролитами. Это обусловлено кооперативным взаимодействием связанных в цепочки функциональных групп обоих реагентов. Проведен полный термодинамический анализ равновесий реакций между слабыми полиэлектролитами. Эффект влияния функциональных групп на реакционную способность друг друга учитывается функцией  $\Phi(\theta)$ , где  $\theta$  – степень превращения, так что константа связывания противоположно заряженных звеньев  $K_2 = K_2^0 e^{-\Phi(\theta)}$ . Предлагаемое рассмотрение является наиболее простым и удобным для анализа экспериментальных данных. Полученные теоретические закономерности сопоставлены с экспериментальными данными исследованных реакций между слабыми полиэлектролитами. Для изученных реакций  $K_2$  возрастает при увеличении  $\theta$ . Это отражает кооперативный характер взаимодействия между полиэлектролитами.

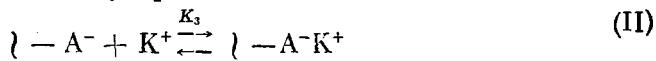
В работе [1] было показано, что взаимодействие между слабыми полиэлектролитами приводит к выделению в раствор сильных минеральных кислот (или оснований) и образованию полимерных солевых комплексов. Реакции такого типа не протекают между модельными низкомолекулярными соединениями.

В настоящей работе проведено рассмотрение равновесий реакций между полиэлектролитами, протекающих в водных средах, и дана интерпретация экспериментальных данных, полученных для эквимольных смесей полиэлектролитов.

Реакцию между полиэлектролитами, протекающую в щелочных средах, можно представить следующей схемой:



Такая запись соответствует случаю, когда равновесие реакции образования ионных пар отрицательно заряженными функциональными группами поликислоты и низкомолекулярными катионами  $\text{K}^+$

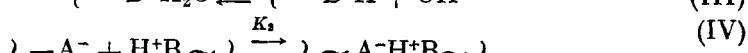
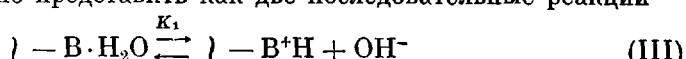


практически нацело смещено влево, т. е. адсорбцией низкомолекулярного катиона заряженной цепочкой поликислоты можно пренебречь.

Константа равновесия реакции (I) равна

$$K = \frac{[\sim \text{A}^- \text{H}^+ \text{B} \sim] [\text{OH}^-]}{[- \text{A}^-] [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B} \sim]} \quad (1)$$

Реакцию (1) можно представить как две последовательные реакции



причем

$$K = K_1 K_2. \quad (2)$$

В случае низкомолекулярных модельных соединений равновесие реакции (IV) практически целиком смещено влево, т. е.  $K_2$  очень мала. Константа  $K_2$  остается малой величиной и в том случае, когда только один реагент является полимером, а другой – низкомолекулярным соединением.

В случае реакции между полиэлектролитами  $K_2$  имеет достаточно большое значение, что и приводит к смещению равновесия (IV) вправо. Столь большое значение  $K_2$  в реакциях между полиэлектролитами обусловлено кооперативным взаимодействием связанных в цепочки функциональных групп. Существенным в данных реакциях является объединение в полимерные цепочки функциональных групп обоих компонентов.

Введем следующее обозначение:  $c_k = [\sim A^- H^+ B \sim]$ , тогда для случая эквимольного состава комплекса степень превращения  $\theta = c_k / c_0$ , где  $c_0$  – исходная концентрация каждого полиэлектролита в растворе. Хотя последнее условие выполняется не для всех исследованных систем, тем не менее в целях простоты проведем термодинамический анализ равновесий реакций именно для этого случая. Это условие выполняется, например, для реакции между полиакриловой кислотой (ПАК) и полидиметиламиноэтилметакрилатом (ПДМАЭМ), протекающей в щелочных средах \*.

Рассмотрим реакцию между полиэлектролитами, протекающую в щелочных средах:  $pOH < pOH_{no}^0$ , где  $pOH_{no}^0$  –  $pOH$  исходного раствора слабого полиоснования. Для этой области  $pOH$  без большой ошибки можно принять, что  $K_1 = \frac{K_w}{K_{no}^0}$ , где  $K_w$  – ионное произведение воды и  $K_{no}^0$  – характеристическая кислотная константа диссоциации полиоснования. Поскольку макромолекулы поликислоты при этих значениях  $pOH$  находятся в растворе в ионизированной форме, можно принять

$$[\sim A^-] = c_0 - c_k \quad (3)$$

Также без большой ошибки можно принять, что функциональные группы полиоснования, не вошедшие в комплекс, находятся в неионизованной форме, т. е.

$$[H_2O \cdot B \sim] = c_0 - c_k \quad (4)$$

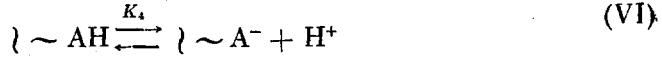
Теперь уравнение (1) преобразуется к виду

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} = \frac{K_1 K_2 c_0}{[OH^-]} \quad (5)$$

Для реакции между полиэлектролитами, протекающей в кислых средах



которую можно представить как две последовательные реакции



можно получить в тех же самых предположениях, как это проводилось для щелочных растворов, уравнение

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} = \frac{K_4 K_2' c_0}{[H^+]} \quad (5a)$$

\* В этой статье не ставится целью подробное обсуждение экспериментальных данных по составу комплексов. Отметим только, что такие данные были получены для ряда систем методом скоростной седиментации (см., например, [2]).

Уравнение (5) соответствует некоторому предельному случаю, когда все функциональные группы полиоснования, не вошедшие в комплекс, не ионизованы, а функциональные группы поликислоты, не вошедшие в комплекс, ионизованы.

Уравнение баланса функциональных групп полиоснования имеет вид

$$c_0 - c_k = [\sim B^+H] + [H_2O \cdot B\sim] \quad (6)$$

Из равновесия реакции (III) имеем

$$[\sim B^+H] = \frac{K_1[H_2O \cdot B\sim]}{[OH^-]} \quad (7)$$

Уравнение (1) с учетом выражений (2), (3), (6), (7) преобразуется к виду

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} = \frac{K_1 K_2 c_0}{[OH^-]} \frac{1}{1 + K_1/[OH^-]} \quad (8)$$

Ввиду возможности адсорбции полиэлектролитами низкомолекулярных ионов равновесие (II) будет оказывать влияние на реакцию (I).

С учетом равновесия (II) уравнение (8) преобразуется к виду

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} = \frac{K_1 K_2 c_0}{[OH^-]} \frac{1}{(1 + K_1/[OH^-])} \frac{1}{(1 + K_3[K^+])} \quad (9)$$

Когда  $K_3[K^+] \ll 1$ , что отвечает случаю отсутствия адсорбции катиона полиэлектролитом, уравнение (9) переходит в уравнение (8).

В случае сильной адсорбции катиона полиэлектролитом ( $K_3[K^+] \gg 1$ ) справедливо  $[K^+] = c_k$ , и приходим к уравнению

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^2 = \frac{K_1 K_2}{K_3 [OH^-]} \frac{1}{1 + K_1/[OH^-]} \quad (10)$$

Поскольку нас интересует влияние различных факторов (ионизации полиоснования, не вошедшего в комплекс, адсорбции катиона поликислотой) на зависимость  $\theta$  от pH, можно рассчитать по формулам (5), (8), (10) зависимости  $\theta$  от pH при условии, что все входящие в уравнения константы являются постоянными величинами и что все три кривые пересекаются в точке  $\theta=0,5$ . Последнее ограничение вызвано тем, что нам неизвестны константы  $K_2$  и  $K_3$ . Проведенный расчет кривых зависимостей  $\theta$  от pH показал, что учет ионизации полиоснования, не вошедшего в комплекс, и учет адсорбции низкомолекулярных ионов полиэлектролитом приводит к менее крутой зависимости  $\theta$  от pH, чем для идеального случая, описываемого уравнением (5).

На рис. 1 проведено сопоставление зависимости  $\theta$  от pH, полученной экспериментально для реакции между ПАК и ПДМАЭМ в щелочных средах (кривая 1) и теоретической кривой 2, рассчитанной по формуле (5) при условии, что в точке  $\theta=0,5$  теоретическая кривая пересекает экспериментальную. Из рисунка видно, что экспериментальная кривая является более крутой. Расчет теоретических зависимостей по уравнениям (8) или (10) приводит к еще менее крутым кривым, чем кривая 2. Для реакции между ПАК и поли-L-лизином (ПЛ) в щелочных средах [1] экспериментальная зависимость  $\theta$  от pH еще более крутая, чем для реакции между ПАК и ПДМАЭМ, и, следовательно, также не может быть описана ни одним из уравнений (5), (8), (10). Аналогичная картина наблюдается и для реакций ПАК – поли-4-винилпиридинийбромид (ПВП- $C_2H_5Br$ ), ПАК – ПЛ, протекающих в кислых средах. Экспериментальные зависимости  $\theta$  от pH оказываются более крутыми, чем зависимости, рассчитанные по уравнению (5а).

Такое поведение полиэлектролитных систем приводит к необходимости привлечения дополнительных представлений о характере равновесий в реакциях между макромолекулами.

Полный термодинамический анализ равновесий реакций между полиэлектролитами может быть дан на основании рассмотрения сложных равновесий. Для реакций, протекающих в щелочных средах, макромолекулу поликислоты можно представить как одномерную решетку с  $n$  центрами ( $n$  — степень полимеризации поликислоты). Образование комплекса может быть описано с помощью  $n$  последовательных реакций и  $n$  равновес-

ных констант связывания. Каждый последовательный химический акт образования комплекса можно выразить через две последовательные реакции — ионизацию полиоснования и образование солевой межмолекулярной связи. Образование комплекса может быть описано с помощью следующей схемы:

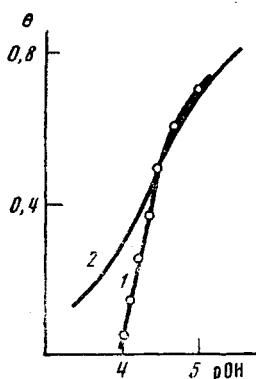
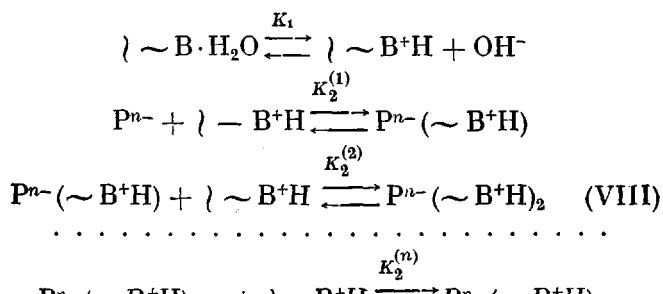


Рис. 1. Зависимость  $\theta$  от  $pOH$ , полученная экспериментально для реакции между ПАК и ПДМАЭМ (1) и рассчитанная по формуле (5) (2)



где  $P^n$  —  $n$ -центровая отрицательно заряженная матрица поликислоты.

Такая запись является общей и означает, что при любой степени превращения образование последующей солевой связи со свободным центром (не вступившие в реакцию группы  $\sim A^-$ ) происходит, вообще говоря, с измененной константой  $K_2$ , которая характеризует кооперативную реакцию при данной степени превращения.

В простейшем случае, когда  $n$  реагирующих участков макромолекулы одинаковы и не оказывают влияния друг на друга, все константы равновесия могут быть отнесены к единой константе равновесия  $K_2' = K_2$  реакции некоторой группы  $\text{1} - A^-$  с функциональными группами  $\text{1} - B^+H$ . После проведения соответствующих преобразований [3] с учетом равенств (3), (4) получим уравнение, которое совпадает с уравнением (5). Такое совпадение является следствием одних и тех же предпосылок, использованных при получении этого уравнения. Уравнение, совпадающее с формулой (5а), можно получить и для кислой области.

Далее предполагаем, что различные центры взаимодействуют друг с другом так, что образование солевой межмолекулярной связи с любым центром одномерной решетки влияет на способность к образованию такой связи другими участками. В понятие «взаимодействие различных центров друг с другом» включается влияние на реакцию ионизации функциональных групп полиоснования, не вошедших в комплекс, влияние адсорбции полиэлектролитом низкомолекулярных ионов, а также влияние стericического соответствия и электростатического взаимодействия различных центров. Эффект влияния различных центров друг на друга можно учесть, если считать, что константа  $K_2$  изменяется с  $\theta$ . Определим константу равновесия реакции образования солевой связи  $K_2^0$ , которая является предельным значением  $K_2$  при  $\theta=0$  в щелочных средах и  $K_2^{0''}$ , которая является предельным значением  $K_2$  при  $\theta=0$  в кислых средах; этому соответ-

ствуют характеристические изменения стандартной свободной энергии  $\Delta F_0^o$  и  $\Delta F_0^{o''}$ , характеризующие реакцию при  $\theta=0$  в щелочных и кислых средах. Эффект взаимодействия вводится путем определения функции  $\varphi(\theta)$ , такой, что для  $\theta>0$

$$\Delta F^o = \Delta F_0^o + RT\varphi(\theta) \quad (11)$$

Тогда  $K_2' = K_2^{o'} e^{-\varphi'(\theta)}$  для щелочных сред и  $K_2'' = K_2^{o''} e^{-\varphi''(\theta)}$  для кислых сред, и уравнения (5) и (5a) принимают вид

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} = \frac{K_w K_2^{o'} c_0 e^{-\varphi'(\theta)}}{K_{\text{по}}^0 [\text{OH}^-]} \quad (12)$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} = \frac{K_{\text{ПК}}^0 K_2^{o''} c_0 e^{-\varphi''(\theta)}}{[\text{H}^+]} \quad (12a)$$

( $K_{\text{ПК}}^0$  — характеристическая константа диссоциации поликислоты). Если  $\varphi(\theta)$  — возрастающая функция  $\theta$ , то образование солевых межмолекулярных связей на одних центрах затрудняет их образование на других; если  $\varphi(\theta)$  — убывающая функция, то образование межмолекулярных солевых связей на одних центрах приводит к усилению способности образования их на других. После логарифмирования уравнений (12) и (12a) получим

$$\lg \frac{\theta}{(1-\theta)^2} - \text{pOH} = \lg \frac{K_w K_2^{o'}}{K_{\text{по}}^0} c_0 - 0,4343 \varphi'(\theta) \quad (13)$$

$$\lg \frac{\theta}{(1-\theta)^2} - \text{pH} = \lg K_{\text{ПК}}^0 K_2^{o''} c_0 - 0,4343 \varphi''(\theta) \quad (13a)$$



Рис. 2. Экспериментальные данные для реакции между ПАК и ПДМАЭМ, представленные в координатах  $\lg \frac{\theta}{(1-\theta)^2} - \text{pOH}$  от  $\theta$

Функция  $\varphi(\theta)$  определена таким образом, что  $\varphi(\theta)=0$  при  $\theta=0$ . Следует отметить, что значения характеристических констант образования солевой связи для щелочных и кислых сред  $K_2^{o'}$  и  $K_2^{o''}$ , вообще говоря, не равны друг другу и зависят от строения реагирующих макромолекул.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные для реакции между ПАК — Na-ПДМАЭМ, протекающей в щелочных средах, в координатах  $\lg \theta/(1-\theta)^2 - \text{pOH}$  от  $\theta$ . Из рисунка видно, что для области  $\text{pOH}$ , где изучается реакция, функцию  $\varphi(\theta)$  можно удовлетворительно описать линейной зависимостью от  $\theta$

$$\varphi(\theta) = m\theta, \quad (14)$$

где параметр  $m = -\tan \varphi / 0,4343$  количественно характеризует протекание кооперативной реакции ( $\tan \varphi$  — угловой коэффициент зависимости  $\lg(\theta/(1-\theta)^2) - \text{pOH}$  от  $\theta$ ).

Для реакции между ПАК и ПДМАЭМ в щелочных средах константа  $K_2$  возрастает с  $\theta$  ( $m < 0$ ),  $\tan \varphi = 0,6$ . В этом случае образование последующих контактов между макромолекулами оказывается более выгодным.

Проведенное феноменологическое рассмотрение кооперативных реакций справедливо только для систем, в которых комплекс имеет эквимольный состав во всем интервале  $\text{pH}$ , где протекает реакция. Однако для ряда систем это условие не выполняется.

В работе [2] было проведено детальное исследование комплекса на различных степенях превращения для реакций ПАК—ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  и ПАК—ПЛ, протекающих в кислых средах.

Было показано, что для обеих систем при  $\text{pH}<4$  ПАК входит в комплекс в двукратном избытке ( $Z = [\text{ПАК}]/[\text{ПВП-}\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] = [\text{ПАК}]$ )

/[ПЛ]=2), т. е. в реакции принимает участие только половина макромолекул полиоснования.

Детальные причины отклонения состава комплекса от эквимольного пока неясны. Можно полагать, что это обусловлено дополнительным взаимодействием между макромолекулами ПАК, например, за счет образования водородных связей. Тот факт, что состав комплекса отличается от эквимольного, должен быть учтен при определении степени превращения. Определим степень превращения  $\theta^*$  как отношение концентрации солевых связей между полиэлектролитами к концентрации функциональных групп ионизированного полиэлектролита, включенных в комплекс. Если  $Z$  — параметр стехиометрии комплекса, равный отношению концентрации звеньев ионизированного компонента к концентрации звеньев ионизированного компонента включенных в комплекс, то

$$\theta^* = Z \frac{c_K}{c_0} \quad (15)$$

Если считать, что «активная» концентрация ионизированного компонента равна  $c_0/Z$ , а неионизированного —  $c_0$ , то уравнения (12) и (12a) преобразуются к виду

$$\frac{\theta^*}{(1 - \theta^*)(1 - \theta^*/Z)} = \frac{K_w K_2^0 e^{-\varphi'(\theta^*)}}{K_{\text{ПО}} [\text{OH}^-]} \quad (16)$$

$$\frac{\theta^*}{(1 - \theta^*)(1 - \theta^*/Z)} = \frac{K_{\text{ПК}}^0 K_2^0 e^{-\varphi''(\theta^*)}}{[\text{H}^+]} \quad (16a)$$

В частном случае, когда  $Z=1$ , уравнения (16) и (16a) переходят в выражения (12) и (12a).

Если заранее считать, что комплекс, образуемый слабыми полиэлектролитами, имеет эквимольный состав, то в случае невыполнения этого условия можно сделать ложные выводы относительно характера протекания реакции. Поэтому выводы относительно эквимольного состава комплексов, полученных при взаимодействии пар сильных полиэлектролитов [4], нельзя формально переносить на пары слабых полиэлектролитов.

На примере реакции между ПАК и ПВП-С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br мы проиллюстрируем, насколько важно знать действительный состав комплекса.

На рис. 3 приведены зависимости  $\theta$  от pH для реакции между ПАК и ПВП-С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br ( $c_0=0,005M$ ). Из рисунка видно, что кривая 2, построенная с учетом действительной стехиометрии комплекса ( $Z=2$ ), существенно круче.

Из рис. 4 видно, что правильный учет стехиометрии комплекса приводит к возрастанию  $K_2$  с  $\theta$ . Таким образом, для реакции между ПАК и ПВП-С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br образование последующих контактов между макромолекулами оказывается термодинамически более выгодным.

Априорное предположение об эквимольном составе комплекса приводит к ложному выводу об убывании  $K_2$  с ростом  $\theta$  (кривая 1, рис. 4,  $\text{tg } \varphi < 0$ ); из этого следует неправильное представление о характере протекания реакции. Следовательно, для корректного применения рассмотренного выше термодинамического анализа равновесий реакций между полиэлектролитами необходимо знать состав образуемого комплекса.

Предложенный в данной статье термодинамический анализ равновесий кооперативных реакций между слабыми полиэлектролитами не базируется на конкретной модели процесса. Это позволяет в общей форме провести анализ экспериментальных данных. Кроме описанных в данной статье систем, такой анализ был выполнен для ряда других реакций между полиэлектролитами. Общий вывод, который может быть сделан из такого анализа, следующий: для всех изученных систем константы связывания противоположно заряженных звеньев  $K_2$  возрастают с увеличением  $\theta$ , т. е. об-

разование последующих связей между макромолекулами является более эффективным. Это отражает кооперативный характер реакций между полиэлектролитами. Определяя функцию кооперативности  $\phi(\theta)$  для конкретных систем, можно сопоставлять эти системы по эффективности кооперативного взаимодействия. Такое рассмотрение является наиболее простым и удобным для анализа экспериментальных данных.

Другой возможный подход к анализу равновесий кооперативных реакций между слабыми полиэлектролитами может быть основан на рассмотрении конкретной статистической модели. Хотя в настоящее время мы не

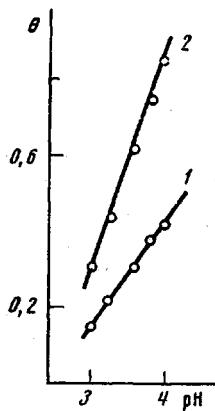


Рис. 3

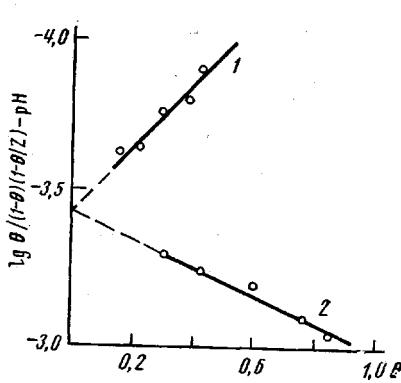


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости  $\theta$  от  $\text{pH}$  для реакции между ПАК и ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , полученные при условии  $Z=1$  (1) и  $2$  (2)

Рис. 4. Экспериментальные данные для реакции между ПАК и ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , представленные в координатах

$$\lg \frac{\theta}{(1-\theta)\left(1-\frac{\theta}{Z}\right)} = \text{pH} \text{ от } \theta \text{ для } Z=1 \text{ (1) и } 2 \text{ (2)}$$

располагаем достаточной информацией относительно существующих в растворах уже при малых  $\theta$  ( $\theta < 0,1$ ) «химических заготовках», названных в работе [2] микрореакторами, тем не менее при построении конкретной статистической модели кооперативной реакции между макромолекулами можно исходить из представлений, закладываемых в статистическую модель, описывающую конформационный переход в ДНК, которая обсуждалась ранее в литературе.

Простейшая модель может быть представлена как чередование связанных звеньев комплементарных макромолекул и разделенных (или петель). Сопоставление поведения такой модели, например, при изменении  $\text{pH}$  раствора с поведением реальных систем, позволит более детально изучить процесс кооперативного связывания макромолекул и получить информацию о структуре образующихся комплексов.

Авторы искренне благодарны В. А. Кабанову и Н. Ф. Бакееву за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
17 X 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Б. Рогачева, О. А. Алексина, Р. И. Калюжная, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A14, 772, 1972.
2. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. А. Изумрудов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A16, 600, 1974.
3. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
4. А. Michaels, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 10, 765, 1969.