

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1974

УДК 541.64:532.5

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН В РАСТВОРАХ

*Л. А. Бимендина, В. В. Роганов, Е. А. Бектуров*

Измерены характеристические вязкости и константы седиментации комплексов полиметакриловая кислота — поливинилпирролидон (ПМАК — ПВП) в воде и в ДМСО. Характеристическая вязкость комплексов в воде равна  $\sim 0,10 \text{ дL/g}$  (что близко к вязкости глобуллярных белков) и не зависит от молекулярного веса макромолекулярного компонента комплекса. При переходе к органическому растворителю наблюдается резкое возрастание  $[\eta]$ , что связывается с ослаблением гидрофобных связей, стабилизирующих компактную структуру комплекса в воде. Сравнение величин среднегидродинамического молекулярного веса комплексов и чистой поликислоты в воде и в ДМСО указывает на межмолекулярную ассоциацию частиц комплекса в воде, в то время как в ДМСО, очевидно, имеет место не только ослабление гидрофобных взаимодействий, но и разрушение самого комплекса.  $[\eta]$  исследованных комплексов не обнаруживает температурной зависимости в интервале  $25\text{--}100^\circ$ .

Исследование химических реакций между макромолекулярными компонентами привлекает в последнее время все большее внимание. Продукты таких реакций — полимерные комплексы, представляющие собой разнородные связанные полимерные цепи, обладают рядом уникальных свойств, например ионообменных, диэлектрических и др. [1—3], существенно отличных от свойств исходных полимеров. Широко известно связывание лекарственных веществ органическими полимерами, в частности полизелектролитами, что приводит к увеличению срока действия препарата в организме [4—6].

Полимерные комплексы могут быть получены двумя путями: смешением готовых, химически и структурно комплементарных полимеров, а также в процессе полимеризации мономера на заранее введенных в реакционную среду макромолекулах — матрицах [7—9]. Полимерные комплексы обладают также оригинальными гидродинамическими свойствами [10].

Нами исследовалась система полизелектролит — неионогенный полимер, интересная с точки зрения возможности образования водородных связей между химически комплементарными молекулами [11].

### Экспериментальная часть

Использованные мономеры и растворители имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Полиметакриловую кислоту (ПМАК) получали свободно-радикальной полимеризацией в 25% -ном растворе в бензоле при  $86^\circ$  с динитрилом азозомасляной кислоты (ДАК) (0,07% от веса мономера). Полимер фракционировали методом дробного осаждения из раствора в метаноле смесью этилацетата и уксусной кислоты (95: 5 об. %) [12]. Полученные фракции повторно пересаждали из метанола в петролейный эфир. Характеристическую вязкость фракций измеряли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем. Средневязкостные молекулярные веса фракций ПМАК рассчитывали по вязкости в метаноле по уравнению  $[\eta] = 24,2 \cdot 10^{-4} M_v^{0,51}$ .

[13]. Константы седиментации  $S_0$  измеряли в аналитической ультрацентрифуге МОМ Г-120 (Венгрия) при  $25^\circ$  и скорости  $50\,000 \text{ об/мин}$  в ДМСО и  $30\,000 \text{ об/мин}$  в воде с использованием оптической системы Филлата — Свенсона и фазоконтрастной пластиинки. Среднегидродинамические молекулярные веса  $\bar{M}_s$ , рассчитывали на основе инварианта Флори — Мандельберна [14] по формуле

$$M_{S_\eta}^{2/3} = \frac{\eta_0 N_A S_0 [\eta]^{1/3}}{(1 - \bar{v}\rho) \Phi^{1/3} p^{-1}},$$

где  $\bar{v}$  — парциальный удельный объем полимера (определен пикнометрически [15]),  $\rho$  — плотность растворителя,  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $\Phi^{1/3} p^{-1} = 2,16 \cdot 10^6$  в воде и  $2,5 \cdot 10^6$  в ДМСО [14, 16, 17],  $N_A$  — число Авогадро.

Поливинилпирролидон (ПВП) — коммерческий продукт,  $M_v = 15\,000$  (ПВП-нм) и  $560\,000$  (ПВП-вм) в метаноле [18].

### Результаты и их обсуждение

В литературе имеются сведения об эквимольном составе комплексов ПМАК — ПВП [10, 19, 20]. Приведенные на рис. 1 данные по кондуктометрическому титрованию растворов поликислоты водными растворами ПВП с  $M_v = 15 \cdot 10^3$  показывают, что минимум в электропроводности растворов приходится на отношение макромолекулярных компонентов, равное единице, в то время как при титровании низкомолекулярного аналога — уксусной кислоты поливинилпирролидоном экстремума электропроводности не наблюдалось (рис. 1). По-видимому, образование полимерного комплекса обусловлено именно полимерной природой обоих взаимодействующих компонентов, т. е. кооперативным взаимодействием достаточно длинных последовательностей связанных в цепочку функциональных групп [20, 21]. В дальнейших исследованиях растворы полимерных комплексов готовили смешением растворов исходных полимеров, содержащих эквимольные количества компонентов.

Были измерены характеристические вязкости водных растворов комплексов ПМАК — ПВП при изменении молекулярного веса матрицы, т. е. более высокомолекулярного компонента, в данном случае ПМАК (таблица). Отсутствие концентрационной аномалии, обусловленной полизелектролитным эффектом в чистой воде, указывает на связывание поликислоты в комплекс [10]. Величина  $[\eta]$  комплексов ПМАК — ПВП не зависит от молекулярного веса матрицы (таблица) и имеет значение  $\sim 0,10 \text{ дL/g}$ , что

**Молекулярные характеристики фракций ПМАК и ее комплексов с низкомолекулярым ПВП в воде и в ДМСО**

Фракция, №	ПМАК — ДМСО $25^\circ, (1 - \bar{v}\rho) = 0,1990$			ПМАК — ПВП — Н <sub>2</sub> O $25^\circ, (1 - \bar{v}\rho) = 0,282$			ПМАК — ПВП — ДМСО $25^\circ, (1 - \bar{v}\rho) = 0,1415$		
	$[\eta]$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$\bar{M}_{S_\eta} \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$\bar{M}_{S_\eta} \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$\bar{M}_{S_\eta} \cdot 10^{-3}$
1	3,26	3,02	1404	0,10	24,4	1000	1,58	2,63	1065
2	3,08	2,80	979	0,10	30,3	1384	1,42	2,50	936
3	2,50	1,60	381	0,11	28,5	1324	1,16	2,30	746
4	2,08	1,85	432	0,09	30,3	1313	1,14	2,20	692
5	1,84	1,66	429	0,10	28,5	1262	0,91	2,10	536
6	1,44	1,29	260	0,07	33,3	1335	0,81	1,79	428
7	1,12	1,02	130	0,12	25,0	1136	0,60	1,60	311
8	0,54	0,46	34	0,10	26,6	1138	0,34	1,08	130

близко к вязкости глобулярных белков. Необходимо отметить, что и в том случае, когда в качестве матрицы использовали ПВП с  $M_v = 560 \cdot 10^3$ , а в качестве олигомера ПМАК с  $M_v = 29 \cdot 10^3$ , а также, когда оба компонента были высокомолекулярными ( $M_v \text{ ПМАК} = 813 \cdot 10^3$ ,  $M_v \text{ ПВП} = 560 \cdot 10^3$ ), отсутствовала концентрационная зависимость приведенной вязкости водных рас-

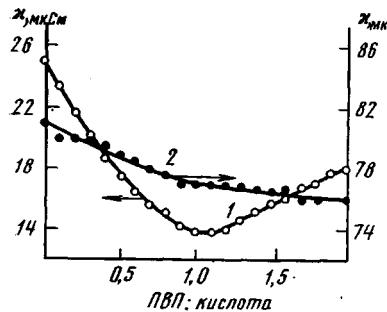


Рис. 1

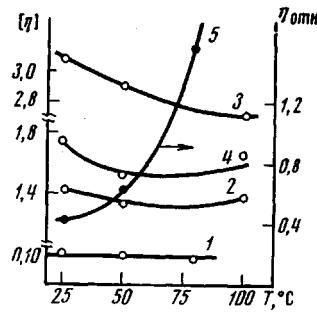


Рис. 3

Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования водных растворов ПМАК (1) и уксусной кислоты (2) ПВП

Рис. 2. Зависимости  $[\eta]$  (1–3) и  $S_0$  (4) растворов комплексов фракций 7 (1, 4), 5 (2) и 2 (3) ПМАК с ПВП-нм от состава смешанного растворителя ДМСО :  $\text{H}_2\text{O}$

Рис. 3. Температурная зависимость  $[\eta]$ :

1 — ПМАК (фракция 2) — ПВП-нм в воде; 2 — ПМАК (фракция 2) — ПВП-нм в ДМСО; 3 — ПМАК (фракция 2) — ПВП-вм в ДМСО; 4 — ПМАК (фракция 2) в ДМСО; 5 — приведенная вязкость раствора комплекса ПМАК (фракция 2) — ПВП-нм в смеси ДМСО :  $\text{H}_2\text{O}$  (80 : 20 об. %)

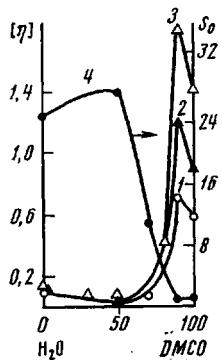


Рис. 2

творов комплексов и наблюдались низкие значения характеристической вязкости ( $[\eta] = 0,14 \text{ дL/g}$ ). По-видимому, образование комплекса в данном случае не зависит от длины составляющих компонентов; необходимо лишь достижение некоторой критической длины полимерных цепей, обеспечивающей их кооперативное взаимодействие [10].

Таким образом, полученные данные по вязкости водных растворов подтверждают существование в воде полимерных комплексов ПМАК — ПВП [10, 19, 20]. Существенная роль в стабилизации комплекса в воде, очевидно, принадлежит гидрофобным взаимодействиям [21, 22], приводящим к свертыванию в глобулы. Измерения констант седиментации  $S_0$  водных растворов систем ПМАК — ПВП (таблица) также указывают на довольно компактную структуру комплекса — получены высокие значения констант седиментации (~25–30 ед. сведберга).

Представляло интерес исследование гидродинамических свойств систем ПМАК — ПВП в органическом растворителе, где можно было ожидать существенного ослабления гидрофобных взаимодействий, стабилизирующих компактную структуру комплекса в воде.

Были измерены характеристические вязкости и константы седиментации эквимольных смесей ПМАК — ПВП в ДМСО при вариации молекуллярного веса ПМАК. Выбор растворителя был обусловлен отсутствием в нем эффекта полиэлектролитной аномалии из-за ионизации поликислоты. Поведение системы ПМАК — ПВП в ДМСО обнаруживает существенное отличие от свойств комплексов ПМАК — ПВП в воде: появляются концентрационная зависимость приведенной вязкости и коэффициента седиментации, и зависимости  $[\eta]$  и  $S_0$  смеси ПМАК — ПВП от молекуллярного

веса матрицы (таблица). Значение вязкости сильно возрастает, а величины  $S_0$  уменьшаются на порядок, что также свидетельствует о возрастании размеров частиц.

Из таблицы видно, что  $\bar{M}_{\text{sp}}$  частиц комплекса в воде не зависит от молекулярного веса матрицы, что позволяет предположить существование в растворе довольно устойчивых частиц с массой, близкой к  $1 \cdot 10^6$ . Молекулярные веса частиц в системе ПМАК — ПВП — ДМСО изменяются на порядок. Анализ полученных данных позволяет предположить межмолекулярную ассоциацию частиц комплекса в воде, причем степень ассоциации, по всей вероятности, зависит от молекулярного веса матрицы, и если для более высокомолекулярных фракций степень ассоциации равна  $\sim 1$ , то для низких фракций  $\sim 8-10$ . Полученные результаты находятся в согласии с данными ряда работ по исследованию явления межмолекулярной ассоциации [23—25], где было показано, что ассоциаты имеют квазисферическую структуру, причем число частиц, соединяющихся в агрегат, растет с уменьшением их молекулярного веса, но форма и размер агрегата мало меняются с ростом молекулярного веса составляющих его частиц, что обуславливает независимость  $[\eta]$  и  $S_0$  от молекулярного веса (таблица). По результатам электронно-микроскопических исследований комплексов ПМАК — полиэтиленгликоль [26], степень ассоциации частиц комплекса в компактной глобуле  $\sim 2-10$ , что согласуется с полученными результатами.

Были исследованы свойства комплексов ПМАК — ПВП в смешанных растворителях вода — ДМСО. Как видно из рис. 2, в смесях с содержанием ДМСО до 50 об. % комплекс, очевидно, сохраняется, о чем свидетельствуют низкие значения  $[\eta]$  и высокие  $S_0$ . Но при дальнейшем увеличении содержания ДМСО в смеси в узком интервале изменения состава наблюдается резкое увеличение вязкости и соответственно уменьшение  $S_0$  (рис. 2).

Кооперативный характер изменения величин  $[\eta]$  и  $S_0$ , а также появление концентрационной и молекулярно-весовой зависимости этих характеристик позволяет предположить, что в ДМСО имеет место не просто ослабление гидрофобных взаимодействий, а разрушение водородных связей и, следовательно, самого полимерного комплекса. Необходимо отметить, что поведение комплекса в системе вода — ДМСО весьма напоминает поведение ПМАК в системе вода — метанол [12, 23], т. е., по-видимому, в стабилизации компактной структуры комплекса в воде доминирующую роль принадлежит гидрофобным взаимодействиям метильных групп ПМАК.

Исследование температурной зависимости  $[\eta]$  для систем ПМАК — ПВП в воде и ДМСО, а также ПМАК в ДМСО в интервале температур 25—100° дает следующее (рис. 3): в воде  $[\eta]$  комплекса не зависит от температуры, т. е., по-видимому, структура комплекса является довольно прочной и не разрушается при тепловом воздействии. Разрушение комплекса в ДМСО обусловило значительное возрастание вязкости системы ПМАК — ПВП, которая, как и в случае вязкости ПМАК в ДМСО, сравнительно мало изменяется с температурой. Если же использовать в качестве растворителя смесь ДМСО :  $\text{H}_2\text{O}$  (80 : 20 об. %), где можно предполагать, что комплекс частично разрушен, то повышение температуры приводит к дальнейшему разрушению комплекса, вследствие чего вязкость возрастает и в пределе приближается к ее значению в чистом ДМСО.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
12 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Michaels, Industr. and Engng Chem., 57, 32, 1965.
2. A. S. Michaels, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 10, 765, 1969.
3. A. S. Michaels, G. L. Falkenstein, N. S. Schneider, J. Phys. Chem., 69, 1456, 1965.
4. Г. В. Самсонов, Р. Б. Пономарев, Биофизика, 13, 213, 1968.
5. М. В. Гликкина, Н. П. Кузнецова, С. В. Колыкова, Г. В. Самсонов, Биохимия, 36, 258, 1971.

6. Л. В. Дмитриенко, А. Д. Морозова, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., Б13, 283, 1971.
7. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Е. Осада, М. Лескано Брито, Ж. Реймонт, А. Н. Гвоздецкий, Высокомолек. соед., А14, 2462, 1972.
8. П. В. Козлов, Высокомолек. соед., А14, 2518, 1972.
9. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., А13, 348, 1971.
10. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановская, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А14, 941, 1972.
11. K. L. Smith, A. E. Winslow, D. E. Peterson, Industr. and Engng Chem., 51, 2959, 1961.
12. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи Ким Нган, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., А10, 1834, 1968.
13. N. M. Wiederhorn, A. R. Brown, J. Polymer Sci., 8, 652, 1952.
14. L. Mandelkern, P. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
15. Физические методы исследования белков и нуклеиновых кислот, «Наука», 1967.
16. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
17. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
18. G. V. Levy, H. P. Frank, J. Polymer Sci., 17, 247, 1955.
19. F. Boyer-Kawenoki, Compt. Rend., 263, 203, 1966.
20. J. Ferguson, S. A. O. Shah, Europ. Polymer J., 4, 343, 1968.
21. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., Б11, 327, 1969.
22. A. S. Michaels, L. Mir, N. S. Schneider, J. Phys. Chem., 69, 1447, 1965.
23. Z. Priel, A. Silberberg, J. Polymer Sci., 8, A-2, 689, 705, 713, 1970.
24. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., А12, 2216, 1970.
25. Р. Е. Легкунец, Диссертация, 1974.
26. В. Б. Рогачева, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б12, 340, 1970.