

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541 (64+183.12)

## ОСОБЕННОСТИ КООПЕРАТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕАКЦИЯХ МЕЖДУ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

*A. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. А. Изумрудов,  
В. А. Кабанов*

На примере ряда полиэлектролитных систем показано, что в широкой области изменения начальной концентрации полиэлектролитов  $c_0$  зависимость степени превращения от pH является стандартной функцией pH и не зависит от  $c_0$ . Методами электронной микроскопии и скоростной седиментации изучен состав комплексов и сделан вывод, что реакции между полиэлектролитами осуществляются в автономных микрореакторах.

В последние годы в полимерной химии большой интерес приобрела проблема взаимодействия химически комплементарных макромолекул. В настоящее время определенные успехи достигнуты при изучении реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами в разбавленных водных растворах [1]. Такие реакции осуществляются по принципу кооперативного взаимодействия химически комплементарных цепочек.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию равновесий реакций между полиэлектролитами, в частности изучению влияния концентрации макромолекулярных реагентов на равновесие таких реакций, протекающих в водных растворах.

### Экспериментальная часть

В работе использовали поликарболовую кислоту (ПАК) —  $M_v=70\,000$ ; поли-4-винилпиридин (ПВП),  $M_v=100\,000$ ; поли-4-винилэтилпиридинийбромид, полученный алкилированием ПВП, полистиролсульфокислоту (ПССК),  $M_v=200\,000$ . Методики получения этих полимеров описаны в [2]. Использовали также бромистоводородную соль поли-L-лизина (БВПЛ), синтезированную фирмой «Schuchardt»,  $M_v=100\,000$ .

Методика потенциометрического изучения реакций между полиэлектролитами описана в [2].

Для изучения реакций между полиэлектролитами использовали потенциометр ЛПМ-60М, ультрацентрифугу «Biocal» model B60 (Франция), УФ-спектрометр «Specord» (ГДР), спектрополяриметр «Jousco» ORD/UV-5, электронный микроскоп JEM-71.

### Результаты и их обсуждение

Влияние исходной концентрации полимерных реагентов на реакцию между полиэлектролитами исследовали методом потенциометрического титрования на примере следующих систем: ПАК-(ПВП- $C_2H_5Br$ ) (а), ПАК-БВПЛ (б), ПСС-На-ПВП (в). Полимерные компоненты смешивали в эквимольных соотношениях, концентрации полиэлектролитов  $c_0$  варьировали в пределах 0,0005–0,01 осново-моль/л. Реакции (а) и (б) изучали в водных растворах, а реакцию (в) в водно-спиртовом растворе (50 об. %). Из данных потенциометрического титрования рассчитывали

степень превращения  $\theta$  при различных значениях pH раствора, как показано в работе [2].

Общим свойством всех исследованных реакций является совпадение кривых зависимостей  $\theta$  от pH в широком интервале изменения  $c_0$ . Например, для реакции между ПАК и ПВП— $C_2H_5Br$  (рис. 1) при изменении  $c_0$  от 0,01 до 0,001 осново-моль/л кривые зависимости  $\theta$  от pH практически

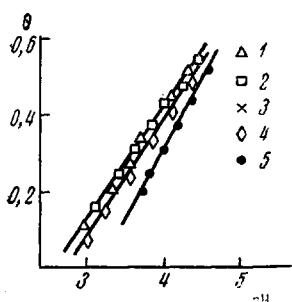


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости  $\theta$  от pH для реакции ПАК с ПВП— $C_2H_5Br$  для различных исходных концентраций полимерных реагентов:  
1 — 0,01; 2 — 0,005; 3 — 0,0025; 4 — 0,001; 5 — 0,0005

Рис. 2. Зависимости концентрации ПВП— $C_2H_5Br$  в супернатанте  $X$  от pH раствора для реакции между ПАК и ПВП— $C_2H_5Br$  при  $c_0=0,005$  (1); 0,0025 (2); 0,002 (3); 0,0005 г-моль/л (4)

Рис. 3. Зависимость  $\theta$  от pH для канта семейства для реакции между ПАК и ПВП— $C_2H_5Br$ : 1 — без учета и 2 — с учетом стехиометрии поликомплекса

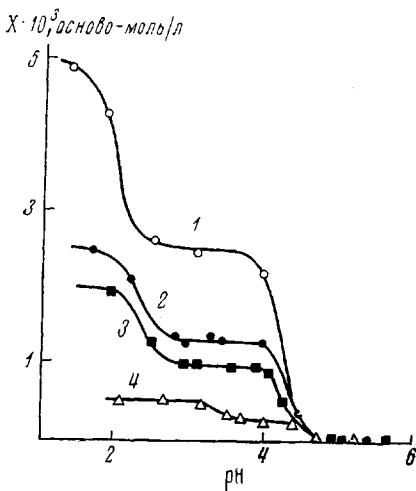


Рис. 2

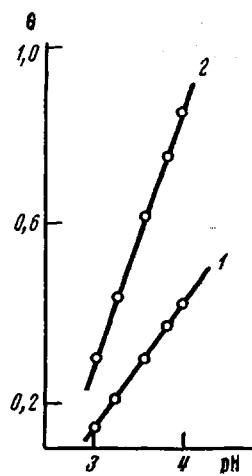


Рис. 3

совпадают, а при дальнейшем уменьшении  $c_0$  наблюдается смещение кривой этой зависимости; при увеличении  $c_0$  обнаруживается кант, иначе говоря, в широкой области изменения концентраций  $\theta$  есть стандартная функция pH. Такая же картина наблюдается и для реакций между другими исследованными парами полиэлектролитов.

Электронно-микроскопические исследования, проведенные ранее для реакций (а), (б) [3] и выполненные нами для реакции (в), дали приблизительно одну и ту же картину морфологии поликомплексов: поликомплекс представляет собой глобулярные частицы, размер которых соответствует продукту взаимодействия от двух до десяти макромолекул [3], и морфология поликомплекса практически не меняется при изменении  $c_0$  и  $\theta$ .

Эти экспериментальные данные позволяют сделать следующий вывод: образование уже небольшого числа солевых связей между реагирующими макромолекулами приводит к возникновению автономных микрореакторов, состоящих из достаточно малого числа макромолекул. Данные, полученные методом скоростной седиментации, подтверждают этот вывод и свидетельствуют о том, что образование микрореакторов происходит уже при малых  $\theta$  (менее 10%).

Состояние таких микрореакторов контролируется только концентрацией водородных ионов в растворе. В этих микрореакторах создается большая локальная концентрация звеньев реагирующих макромолекул. Протекание реакции между полиэлектролитами в автономных микрореакторах контролируется именно этой локальной концентрацией звеньев. Представление об образовании микрореакторов в реакции между полиэлектролитами исключает представление о возможности образования сетчатых структур на ранней стадии развития реакции. При высоких степенях превращения или в концентрированных растворах образование сетчатых структур не исключено. Однако можно думать, что такие сетчатые структуры образуются путем слияния частиц малого размера, представляющих собой микрореакторы на определенной стадии развития реакции.

Представление о существовании микрореакторов имеет важное значение для построения статистической модели реакции между макромолекулами. В пределе, реакцию между полиэлектролитами можно представить как реакцию между двумя противоположно заряженными цепочками. При этом можно использовать развитый ранее аппарат статистической механики [4]. Реальная ситуация, по-видимому, значительно сложнее и предполагает знание функций распределения степеней превращения по микрореакторам. Тем не менее можно утверждать, что среднее значение  $\theta$  в микрореакторах является стандартной функцией pH. Легко понять, что вид этой функции в интегральной форме несет информацию о механизме каждого шага реакции, и профиль зависимости  $\theta$  от pH, отвечающий канту семейства экспериментальных кривых  $\theta$  от pH для различных  $c_0$ , есть вид этой функции.

Существенным для понимания механизма кооперативных реакций между полиэлектролитами является вопрос о составе микрореакторов и изменении его в ходе реакции. Эту задачу можно решить, используя метод скоростной седиментации. Такое исследование было выполнено на примере систем ПАК — (ПВП —  $C_2H_5Br$ ) и ПАК — БВПЛ. Полиэлектролитные комплексы образуются в результате реакций между соответствующими полиэлектролитами, взятыми в эквимольных соотношениях: их подвергали центрифугированию в препаративной ультрацентрифуге «Biocal» при скорости вращения ротора 20 000–30 000 об/мин, времени центрифугирования 1,5 часа и температуре 2°. При этих условиях (выбранных экспериментально) происходило полное осаждение поликомплекса, а исходные макромолекулярные компоненты не осаждались. Данные о составе полиэлектролитного комплекса получали, исследуя состав супернатантов. Концентрацию ПВП —  $C_2H_5Br$  в супернатанте определяли по поглощению растворов при  $\lambda=257$  нм, как описано в работе [5]. Концентрацию полиэлектролита БВПЛ в супернатанте определяли методом дисперсии оптического вращения в области эффекта Коттона при  $\lambda=233$  нм и при pH 11,3, когда поли-L-лизин находится в  $\alpha$ -спиральной конформации; концентрацию ПАК определяли методом потенциометрического титрования.

Из кривых, приведенных на рис. 2, видно, что в кислых растворах ( $pH < 2$ ) весь ПВП —  $C_2H_5Br$  остается в супернатанте, т. е. образование полиэлектролитного комплекса не происходит. При повышении pH растворов в узком интервале изменения pH наблюдается образование поликомплекса (или микрореакторов), причем отношение концентрации звеньев ПАК к концентрации звеньев ПВП —  $C_2H_5Br$  в поликомплексе равно 2 : 1. Этот вывод следует из того, что в супернатанте остается половина от введенного в реакцию ПВП —  $C_2H_5Br$ , тогда как ПАК практически полностью отсутствует. Дальнейшее повышение pH вплоть до 4, что соответствует  $\theta \approx 0,45$ , не приводит к изменению состава поликомплекса. Об этом свидетельствуют плато на кривых  $X$  от pH. При  $pH > 4$  в узком интервале изменения pH растворов концентрация ПВП —  $C_2H_5Br$  в супернатанте резко падает, стремясь к нулю, т. е. состав поликомплекса изменяется,

стремясь к эквимольному. Детальные причины отклонения состава поликомплекса от эквимольного неясны. Можно думать, что состав поликомплекса обусловлен различием конформаций (размеров) незаряженных цепочек ПАК и полностью заряженных цепочек ПВП – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, а также возможностью дополнительного взаимодействия между макромолекулами ПАК, участвующими в образовании микрореакторов за счет водородных связей. Суммарный заряд таких микрореакторов при pH<4 ( $\theta<0,45$ ) остается положительным. Это исключает возможность взаимодействия микрореакторов с оставшимися в растворе положительно заряженными цепочками ПВП – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br из-за сильного электростатического отталкивания. При pH>4 происходит диссоциация карбоксильных групп ПАК в микрореакторах, которые не могут образовать солевых связей со звенями комплементарной цепочки ПВП – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, поскольку последние уже находятся в связанном состоянии. Это влечет за собой изменение знака суммарного заряда микрореактора с положительного на отрицательный, что приводит к захвату микрореакторами свободных цепочек ПВП – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, и в конечном итоге состав микрореактора отвечает эквимольному отношению компонентов. Поведение системы ПАК – БВПЛ аналогично поведению только что рассмотренной системы ПАК – (ПВП – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br). Знание состава образующихся комплексов существенно при анализе равновесий реакций между полиэлектролитами.

Ранее [2]  $\theta$  определялась как отношение концентрации солевых связей между полиэлектролитами к общей концентрации любого полимера, выраженной в *осново-молях/л*. Такое определение было основано на том, что конечное состояние поликомплекса отвечает эквимольному составу. Экспериментальные данные по реакциям между сильными полиэлектролитами [1] также подтверждают, что поликомплекс в конечном состоянии всегда имеет эквимольный состав. В данной работе показано, что состав поликомплекса меняется в ходе реакции между изученными парами полиэлектролитов. Это необходимо учесть при определении  $\theta$ . Определим  $\theta^*$  как отношение концентрации солевых связей между полиэлектролитами к концентрации функциональных групп ионизованного полиэлектролита, включенных в микрореакторы. Тогда для реакции (а) и (б) при pH<4  $\theta^*$  необходимо рассчитывать по формуле

$$\theta^*=2c/c_0, \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация солевых связей между полиэлектролитами, определяемая из потенциометрических данных.

Приведенная на рис. 3 кривая 1 рассчитывалась так же, как и в работе [2], а кривая 2 — по формуле (1). По физическому смыслу  $\theta$  есть степень «заполнения» ионизованной полимерной матрицы ПВП – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br звенями второго полимера в комплексе с данной стехиометрией. Кривая 2 — существенно круче, другими словами, реакции между полиэлектролитами протекают еще более кооперативно, чем это следовало из кривой 1.

Выше мы обсуждали профили кривых зависимостей  $\theta$  от pH, отвечающие канту семейства этих кривых, что соответствует такой ситуации, когда число микрореакторов в системе сохраняется постоянным. Однако положение существенно меняется при переходе в область малых концентраций реагирующих компонентов (рис. 1). Результаты седиментационного анализа (рис. 2) свидетельствуют о том, что смещение кривых  $\theta$  от pH по шкале pH в область нейтральных растворов обусловлено уменьшением доли образованных микрореакторов  $\gamma$ .

Если принять, что средняя степень превращения в автономном микрореакторе  $\bar{\theta}$ , то экспериментально наблюдаемая величина  $\theta^*$  должна быть равна произведению  $\bar{\theta}$  на  $\gamma$

$$\theta^*=\gamma \cdot \bar{\theta} \quad (2)$$

Тогда легко понять, что смещение кривых зависимости  $\theta$  от рН в область нейтральных растворов при уменьшении  $c_0$  связано с уменьшением  $\gamma$ , поскольку  $\bar{\theta}$  — функция только  $[H^+]$  и не зависит от  $c_0$ .

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
3 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaels, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **10**, 765, 1969.
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.
3. В. Б. Рогачева, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B12**, 340, 1970.
4. S. Lifson, J. Chem. Phys., **40**, 3705, 1964.
5. Ю. Э. Кирш, С. К. Плужнов, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A12**, 186, 1970.