

УДК 541.64:539.199

**КОНФОРМАЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕАКЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ**

B. A. Изумрудов, A. B. Зезин

Методами потенциометрического титрования и скоростной седиментации исследованы реакции образования полиэлектролитных комплексов полиметакриловой (ПМАК) и полиакриловой (ПАК) кислот с полимерным основанием — поли-N-этил-4-винилпиридинийбромидом (ПВП- C_2H_5Br). Показано, что компактная конформация, присущая ПМАК в водных растворах, оказывает существенное влияние на характер протекания реакций между полиэлектролитами. При этом в кислых средах поликомплекс ПМАК — ПВП- C_2H_5Br имеет постоянный состав с пятикратным избытком ПМАК, и в водных растворах эквимольных смесей полимерных компонентов имеются как свободные макромолекулы ПВП- C_2H_5Br , так и полностью занятые компактизованными молекулами ПМАК. Конформационный переход ПМАК в поликомплексе существенно смещает в кислую область рН. Предложена и обсуждена модель полиэлектролитного комплекса ПМАК — ПВП- C_2H_5Br .

В работах [1, 2] описаны реакции образования полиэлектролитных комплексов в разбавленных водных растворах в кислых средах. Общим в поведении таких систем, состоящих из полимерных оснований и карбоксилсодержащих поликислот, является образование поликомплексов неэквимольного состава. В этих работах высказаны предположения о том, что состав полиэлектролитных комплексов в значительной мере определяется химической природой и конформационным состоянием малоионизованного компонента.

Данная работа посвящена изучению влияния конформации макромолекул на реакцию между полиэлектролитами. Наличие специфической конформации полиметакриловой кислоты (ПМАК) в водных растворах обусловило ее выбор в качестве объекта исследования. Роль заряженной матрицы, как и в работе [1], играл поли-N-этил-4-винилпиридинийбромид (ПВП- C_2H_5Br).

В работе использовали ПВП- C_2H_5Br с $\bar{M}_v=100\,000$, полученный алкилированием поли-4-винилпиридинина (ПВП). Методика получения этих полимеров описана в работе [3]. ПМАК получена радикальной полимеризацией [4], $\bar{M}_v=300\,000$.

Для изучения реакций применяли метод потенциометрического титрования, используя потенциометр «pH-340». Составы поликомплексов определяли скоростной седиментацией на препаративной ультраконцентрифуге «Beckman» при скорости вращения ротора 30 000 об./мин., времени центрифугирования 2 часа и температуре 2°. При этих условиях происходило полное выделение поликомплекса, тогда как исходные полимерные компоненты — ПМАК и ПВП- C_2H_5Br не осаждались. Заключение о составе поликомплекса делали на основании исследования супернатантов. Концентрацию ПВП- C_2H_5Br определяли по характеристическому поглощению растворов при длине волны $\lambda=257\text{ нм}$ на спектрометре «Specord» (ГДР). Концентрацию ПМАК в супернатанте определяли потенциометрическим титрованием. Концентрацию ПВП- C_2H_5Br во всех опытах брали постоянную и равную 0,005 осново-моль/л, а концентрацию ПМАК варьировали в пределах 0,04–0,005 осново-моль/л.

Рассмотрим реакцию между ПМАК и ПВП- C_2H_5Br в разбавленных водных растворах. На рис. 1, а представлены зависимости доли полиэлектролитных компонентов Q ПМАК (кривая 1) и ПВП- C_2H_5Br (кривая 2),

остающихся в супернатанте, от рН среды. Полиэлектролиты вводили в реакцию в эквимольных соотношениях. Как видно из рис. 1, а, в кислых растворах ($\text{pH} < 2$) оба компонента остаются в супернатанте; при повышении рН в узком интервале изменения рН происходит образование полиелектролитного комплекса состава $[\text{ПМАК}] : [\text{ПВП}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] = 5 : 1$. Этот процесс сопровождается выделением продукта реакции — полиелектролитного комплекса в отдельную высокодисперсную фазу и, как следствие этого, появлением опалесценции. Дальнейшее повышение рН вплоть до 4 не

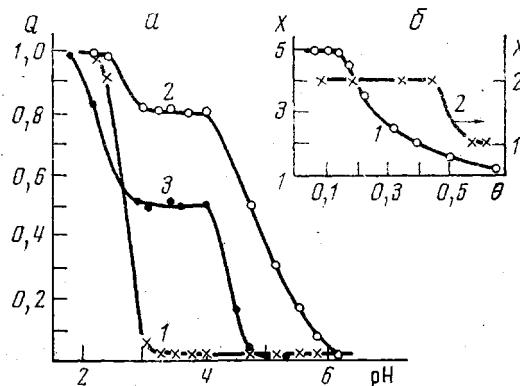


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость Q от pH (а) и состава поликомплексов X от θ (б) для реакций ПМАК — ПВП-С₂Н₅Br (а1, 2, б1) и ПАК — ПВП-С₂Н₅Br (а3, б2). Исходные концентрации полимеров 0,005 осново-моль/л; а — компоненты в супернатанте: 1 — ПМАК, 2, 3 — ПМАК — ПВП-С₂Н₅Br

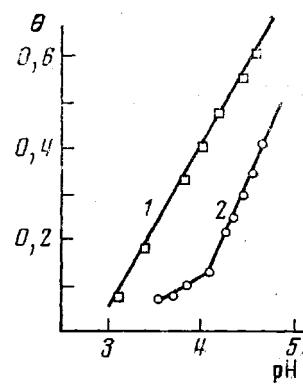


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость θ от pH для реакций:
1 — ПАК — ПВП-С₂Н₅Br; 2 — ПМАК — ПВП-С₂Н₅Br; концентрация полимеров — 0,005 осново-моль/л

приводит к изменению состава поликомплекса — на кривой 2 наблюдается плато, при этом ПМАК практически отсутствует в супернатанте. Малые количества ПМАК (<3% от исходной концентрации), обнаруживаемые в супернатантах при $\text{pH} > 3$ как методом потенциометрического титрования, так и тестом на образование поликомплекса ПМАК с полиэтиленгликолем в сильнокислых средах, могут быть обусловлены наличием в супернатанте незначительных количеств поликомплекса. При $\text{pH} > 4$ концентрация ПВП-С₂Н₅Br в супернатанте уменьшается, что приводит к значительному увеличению мутности системы. В области $\text{pH} \approx 5,5$ осуществляется полный переход к поликомплексу ПМАК — ПВП-С₂Н₅Br эквимольного состава.

Поведение изучаемой системы очень напоминает поведение полиелектролитных комплексов, изученных ранее [1, 2] и, в частности, системы полиакриловая кислота (ПАК) — ПВП-С₂Н₅Br. На рис. 1, а приведены данные, полученные в работе [1], при определении состава поликомплекса ПАК — ПВП-С₂Н₅Br методом скоростной седиментации. Обращает на себя внимание наличие области постоянного состава поликомплекса, о чем свидетельствует плато на кривой 3 рис. 1, а, т. е. и в этой системе в кислых средах образуется поликомплекс неэквимольного состава с избытком малоионизованного компонента — поликислоты, однако в отличие от рассматриваемой в данной работе системы, состав поликомплекса ПАК — ПВП-С₂Н₅Br = 2 : 1. Следует отметить, что «перегруженность» полиелектролитного комплекса карбоксилсодержащим полиелектролитом в кислых средах отмечалась и в работе [5], однако авторами при этом был сделан вывод о непрерывном изменении состава поликомплекса в реакции. Анализ экспериментальных данных, приведенных в работе [5], показывает,

что исследование проводилось в основном в тех областях рН, где происходит переход от поликомплекса, содержащего избыток поликислоты, к комплексу эквимольного состава ($\text{pH} > 4$). Данные этих авторов о соотношении полиэлектролитов в поликомплексах в кислых средах, полученные методами потенциометрического титрования и электропроводности, согласуются с нашими и не противоречат возможности существования поликомплексов постоянного состава.

Потенциометрическое титрование смесей полиэлектролитов позволяет определить степень превращения в реакции θ при различных значениях рН среды. Методика расчета описана в работе [3]. Из совокупности данных потенциометрического титрования (рис. 2) и скоростей седиментации получены зависимости изменения состава поликомплекса X (X – отношение концентрации звеньев ПМАК к концентрации звеньев ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ в поликомплексе) от θ для изучаемой системы ПМАК – ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и системы ПАК – ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (рис. 1, б). Сравнение приведенных результатов дает возможность наряду с общностью в поведении этих систем выделить также и существенные различия. В обоих случаях наблюдается образование поликомплексов постоянного неэквимольного состава, однако для ПМАК – ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ состав отвечает отношению компонентов 5 : 1, а для ПАК – ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ – 2 : 1, причем, если в первом случае область устойчивого состава поликомплекса ограничивается значениями $\theta = 0,15$, то для ПАК – ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ она значительно шире ($\theta = 0,45$). Эти особенности разумно отнести к влиянию специфической конформации ПМАК на реакцию образования поликомплекса.

В областях рН, где поликомплексы имеют постоянный неэквимольный состав, полиэлектролитный комплекс выделяется в отдельную фазу, которая находится в равновесии с фазой раствора положительно заряженного компонента. В этом случае реакция образования полиэлектролитного комплекса существенно контролируется соотношением макромолекулярных компонентов в смеси. Влияние соотношения полимерных компонентов на реакцию между ПМАК и ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ исследовали методом потенциометрического титрования. Как видно из рис. 3, а, введение избыточных по отношению к ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ количеств ПМАК приводит к уменьшению рН и соответствующему росту степени превращения, который наблюдается вплоть до соотношения [ПМАК] : [ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] = 5 : 1$. Дальнейшее обогащение реакционной смеси ПМАК не сопровождается изменениями степени превращения. На рис. 3, б приведены зависимости θ от соотношения полиэлектролитов в реакционной смеси ϕ при постоянных значениях рН. В кислых средах ($\text{pH} < 4$) наблюдается линейная зависимость степени превращения от соотношения полиэлектролитов, при этом состав поликомплексов остается постоянным и равным 5 : 1, независимо от соотношения полимерных реагентов (состав реакционной смеси варьировали от [ПМАК] : [ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] = 1 : 1$ до 8 : 1). Из представленных данных следует, что образование поликомплекса ПМАК – ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ приводит к диспропорционированию системы: в реакционной смеси находятся как свободные макромолекулы ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, так и полностью занятые компактизованными молекулами ПМАК, причем состав образующегося поликомплекса постоянен и равен 5 : 1. Следует отметить, что значения θ при различных рН находили в расчете на общую концентрацию звеньев заряженного компонента – ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Таким образом, $\theta = \text{концентрация звеньев, образующих солевые связи}/\text{концентрация звеньев ПВП-}\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Очевидно, что определенная таким образом степень превращения в значительной мере является формальным параметром и не совпадает со степенью превращения в фазе поликомплекса θ^* . При этом θ^* должна учитывать реальный состав полиэлектролитного комплекса; для состава поликомплекса 5 : 1 и в интервале изменения состава реакционных смесей ϕ от 1 до 5 θ^* рассчитывали по формуле $\theta^* = 5\theta/\phi$. Легко видеть, что при составе реакционной смеси [ПМАК] : [ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] = 5 : 1$ θ^* совпадает с θ .

и что θ^* в области рН, соответствующей постоянному составу полиэлектролитного комплекса, не зависит от состава реакционной смеси.

Столь ярко выраженное обогащение поликомплекса малоионизованным компонентом логично связать с сохранением компактной конформации ПМАК в поликомплексе. Влияние конформации полиэлектролитов на реакцию между ними можно проследить, изучая поведение одной и той же пары полиэлектролитов в различных растворителях, в которых конформации полиэлектролитов существенно отличаются. Хорошо известно, что добавление органического сорасторовителя в воду приводит к разрушению компактной конформации ПМАК, стабилизированной гидрофобными

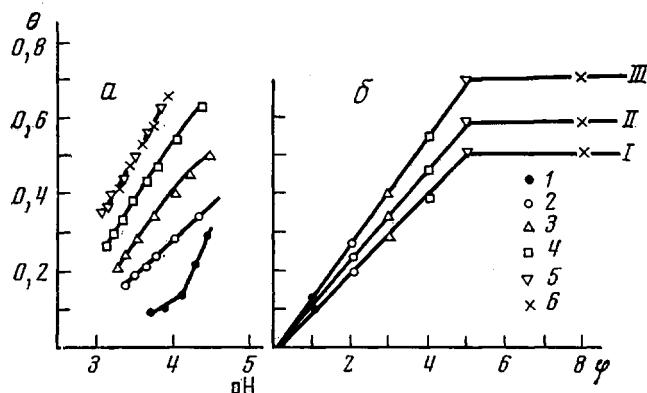


Рис. 3. Зависимости θ от рН (а) и от состава смеси φ (б) в поликомплексе ПМАК – ПВП-С₂Н₅Вг для соотношений [ПМАК]:[ПВП-С₂Н₅Вг] в реакционной смеси 1:1 (1), 2:1 (2), 3:1 (3), 4:1 (4), 5:1 (5) и 8:1 (6) б – рН = 3,5 (I), 3,75 (II), 4,0 (III)

взаимодействиями и водородными связями между карбоксильными группами [6, 7]. Даже полностью лишенная зарядов ПМАК (в водном растворе конц. НCl) претерпевает конформационный переход при добавлении этилового спирта [8]. На рис. 4 представлена зависимость состава полиэлектролитного комплекса ПМАК – ПВП-С₂Н₅Вг от состава растворителя – смеси воды и этанола. Полиэлектролиты смешивали в эквимольных соотношениях, точки на графике соответствуют значениям рН, устанавливающимся при смешении растворов свободной ПМАК и ПВП-С₂Н₅Вг, т. е. рН 3,5–3,7. Эти значения попадают в интервал рН, соответствующий постоянному составу поликомплекса. Как видно из рис. 4, состав поликомплекса изменяется от значения ПМАК – ПВП-С₂Н₅Вг = 5 : 1 в воде до 2,5 : 1 в смеси вода : этанол (50 : 50 об. %). Характерно, что изменение состава полиэлектролитного комплекса происходит в узком интервале изменения состава растворителя при содержании 30–40 об. % спирта. Это хорошо коррелирует с результатами работы [7] по исследованию внутримолекулярной подвижности ПМАК в водно-этанольных растворах методом поляризованной люминесценции, в котором было показано, что подвижность свободной ПМАК резко возрастает в области 30–40 об. % этанола. Итак, изменение состава растворителя приводит к изменению состава полиэлектролитного комплекса, что обусловлено разрушением компактной конформации ПМАК. Существенно, что поведение системы ПМАК – ПВП-С₂Н₅Вг в водно-спиртовых смесях, содержащих более 40 об. % этанола, весьма близко к поведению смеси ПАК – ПВП-С₂Н₅Вг в воде [1], что подтверждает важную роль конформационного состояния поликислоты в определении состава полиэлектролитного комплекса.

Нами проведено исследование составов поликомплексов ПАК – ПВП-С₂Н₅Вг в водно-этанольных смесях, аналогично тому, как было вы-

полнено для реакций ПМАК – ПВП- C_2H_5Br . При добавлении спирта в смеси ПАК и ПВП- C_2H_5Br происходит постепенное изменение состава поликомплекса, и в смеси вода : этанол = 50 : 50 об. % состав поликомплекса, как и в случае ПМАК, становится близким к ПАК – ПВП- C_2H_5Br = 2,5 : 1. В работах [1, 2] высказывались предположения о возможности дополнительного взаимодействия между макромолекулами поликислоты в комплексе за счет водородных связей, приводящего к образованию в кислых средах поликомплексов неэквимольного состава. Некоторое увеличение содержания ПАК в поликомплексе с ростом концентрации этило-

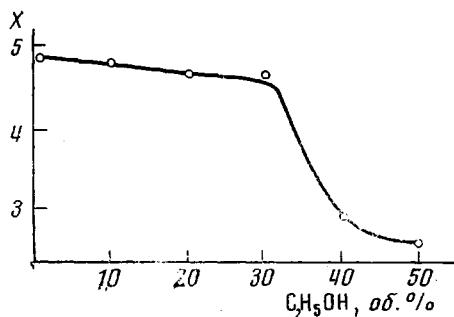


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость изменения состава поликомплекса X от содержания этанола в смеси. Исходная концентрация полимеров 0,005 осново-моль/л; pH 3,5–3,7

Рис. 5. Модель полизелектролитного комплекса ПМАК – ПВП- C_2H_5Br постоянного состава

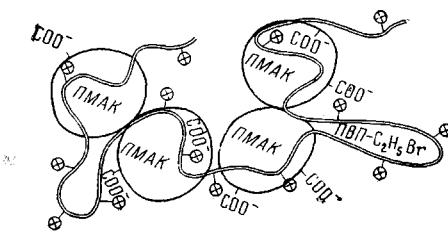


Рис. 5

вого спирта подтверждает это предположение, поскольку введение спирта в водные растворы увеличивает стабильность таких связей.

До сих пор мы рассматривали влияние конформации полизелектролита на реакцию образования полизелектролитного комплекса. Однако не меньший интерес представляет изучение изменения конформации полизелектролитов в ходе реакции между ними. Проиллюстрировать конформационное превращение ПМАК в комплексе с ПВП- C_2H_5Br можно путем сравнения профиля, т. е. зависимости Θ от pH этой реакции и реакции ПАК – ПВП- C_2H_5Br . На рис. 2 представлены профили этих реакций при эквимольных соотношениях полизелектролитов. Профиль реакции ПМАК – ПВП- C_2H_5Br (кривая 2) обнаруживает излом в области $pH \approx 4$, соответствующей началу перехода от поликомплекса состава 5 : 1 к эквимольному. При этом 15% карбоксильных групп ПМАК, вошедшей в поликомплекс, оказываются ионизованными, в то же время известно, что свободная ПМАК в водном растворе также претерпевает конформационный переход при достижении степени ионизации $\alpha=0,15$. Сравнение поведения ПМАК в поликомплексе с ПВП- C_2H_5Br (рис. 2) и водного раствора свободной ПМАК той же концентрации показывает, что разрушение компактной структуры ПМАК в поликомплексе происходит в существенно более кислых средах ($\Delta pH \approx 2$). Аналогичные эффекты смещения pH областей конформационных переходов наблюдались в реакциях полипептидов с полизелектролитами [9].

Следует отметить, что наличие компактной конформации ПМАК в кислых средах приводит к блокированию большей части групп $-COOH$ ПМАК и вследствие этого к ограничению реакции образования поликомплекса. При сопоставлении кривых 1 и 2 рис. 2 видно, что излом, имеющийся на кривой 2, отсутствует на кривой 1. Это позволяет заключить о существовании конформационного перехода ПМАК в поликомплексе.

Таким образом, на реакции между полизелектролитами существенное влияние оказывают не только конформации полимерных реагентов, но и

конформационные превращения, сопровождающие реакции комплексообразования. С одной стороны, конформация полимерных компонентов контролирует степень завершенности реакции, с другой — сама реакция определяет конформацию полиэлектролитов.

Совокупность экспериментальных данных позволяет предположить модель полиэлектролитного комплекса состава $[ПМАК]:[ПВП\text{-}C_2H_5Br]=5:1$, представляющую собой систему ядер компактизированной ПМАК, электростатически связанных с цепочкой ПВП $\text{-}C_2H_5Br$. На рис. 5 схематически показана возможная структура поликомплекса, отражающая мотив упаковки макромолекул. Большая часть карбоксильных групп ПМАК блокирована в ядрах и не участвует в реакции, максимальное число карбоксильных групп, связанных с ПВП $\text{-}C_2H_5Br$ солевыми связями, составляет лишь 15 %. С другой стороны, абсолютное большинство звеньев цепочки ПВП $\text{-}C_2H_5Br$ ($\sim 80 \%$) участвуют при этом в образовании солевых связей, т. е. в реакции компактизированная ПМАК — ПВП $\text{-}C_2H_5Br$ достигается степень превращения θ^* , близкая к максимально возможной.

Следует отметить, что такая модель хорошо описывает состояние системы, образованной при смешении полиэлектролитов в соотношении $[ПМАК]:[ПВП\text{-}C_2H_5Br]=5:1$, тогда как в смесях полимерных компонентов, не соответствующих составу поликомплекса ($\varphi < 5$), присутствуют как частицы этого типа, так и макромолекулы ПВП $\text{-}C_2H_5Br$.

Введение в реакционную смесь, содержащую эквимольные количества полиэлектролитов, щелочи вызывает диссоциацию карбоксильных групп, блокированных в ядрах компактизированной ПМАК. Это приводит как к изменению состава поликомплекса, так и изменению профиля реакции, что, по нашему мнению, является следствием разрушения компактной структуры ПМАК в поликомплексе. Действительно, в интервале pH, соответствующем переходу от поликомплекса постоянного состава ($[ПМАК]:[ПВП\text{-}C_2H_5Br]=5:1$) к эквимольному ($4 < pH < 5,5$) реакционная способность полиэлектролитов возрастает. Так, для поликомплекса ПМАК — ПВП $\text{-}C_2H_5Br$ увеличение pH от 3,5 до 4 приводит к возрастанию θ всего на 12 %, тогда как увеличение pH от 4 до 4,5 соответствует приросту θ на 30 %.

Диссоциация карбоксильных групп ПМАК в поликомплексе ведет к перезарядке частиц последнего, при этом частицы поликомплекса приобретают отрицательный заряд. Процесс перехода от поликомплекса постоянного состава (ПМАК — ПВП $\text{-}C_2H_5Br=5:1$) к эквимольному можно представить себе, по крайней мере, двумя путями: адсорбцией положительно заряженных макромолекул ПВП $\text{-}C_2H_5Br$ из раствора на отрицательно заряженных частицах поликомплекса. Это приводит к образованию солевых связей между блокированными ранее карбоксильными группами ПМАК и четвертичными аммонийными группами, что сопровождается конформационным переходом ПМАК в поликомплексе. Не исключено также, что переход осуществляется через диссоциацию поликомплекса состава $[ПМАК]:[ПВП\text{-}C_2H_5Br]=5:1$, вызванную возрастанием избыточного отрицательного заряда при повышении pH раствора. Макромолекулы ПМАК, освобождающиеся из частиц поликомплекса состава 5:1, электростатически связываются с матрицами ПВП $\text{-}C_2H_5Br$, которые находятся в растворе, что также может приводить к конформационному переходу ПМАК в поликомплексе. Детальное выяснение механизма рассматриваемого явления затруднено вследствие гетерогенности системы ПМАК — ПВП $\text{-}C_2H_5Br$ в этом интервале pH. Можно предполагать, что аналогичная ситуация наблюдается и в поликомплексах с участием ПАК [1], где в кислых средах также наблюдается изменение состава поликомплексов.

В заключение следует отметить интересную особенность изучаемой системы ПМАК — ПВП $\text{-}C_2H_5Br$: при потенциометрическом титровании смеси $[ПМАК]:[ПВП\text{-}C_2H_5Br]=5:1$ в нейтральных средах наблюдается полное растворение поликомплекса и образование гомогенной системы.

Аналогичные явления образования водорастворимых поликомплексов в системах, содержащих избыток одного из полиэлектролитов, наблюдали в работах [2, 10]. Подобное поведение приписывалось особым свойствам полиэлектролитов, несущих заряды в основных цепях. По-видимому, образование растворимых поликомплексов представляет более общее явление и присуще широкому классу полиэлектролитов, изучение их представляет несомненный интерес.

Авторы выражают глубокую признательность В. А. Кабанову за участие в обсуждении результатов данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. А. Изумрудов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A16, 600, 1974.
2. Ж. Г. Гуляева, А. Б. Зезин, Е. Ф. Разводовский, Т. З. Берестецкая, Высокомолек. соед., A16, 1853, 1974.
3. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Б. Рогачева, О. А. Алексина, Р. И. Калижная, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A14, 772, 1972.
4. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, Е. Ф. Разводовский, В. С. Комаров, Высокомолек. соед., A17, 11, 1975.
5. E. Tsuchida, Y. Osada, K. Abe, Makromolek. Chem., 175, 583, 1974.
6. Т. Н. Некрасова, Э. Чурыло, Высокомолек. соед., A11, 5, 1969.
7. Е. В. Ануфриева, М. Ё. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 186, 854, 1969.
8. H. Okamoto, Y. Wada, J. Polymer Sci., B12, 2413, 1974.
9. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 3.
10. E. Tsuchida, Y. Osada, K. Sanada. J. Polymer Sci., B10, 3397, 1972.