

УДК 541(64+183)

**ИССЛЕДОВАНИЕ КООПЕРАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ
ОЛИГО- И ПОЛИФОСФАТОВ С ПОЛИОСНОВАНИЯМИ**

*A. B. Харенко, E. A. Старицова, B. B. Луценко,
A. B. Зезин*

Методом потенциометрии изучены реакции комплексообразования между полифосфатами натрия и рядом полиоснований: полидиметиламиноглицинатом, поли-4-винилпиридином, поливиниламином. Исследовано влияние молекулярной массы полифосфата натрия на его реакционную способность с полидиметиламиноглицинатом. Показана сильная зависимость константы связывания в реакции между полизелектролитами от степени полимеризации, что прямо указывает на кооперативный характер рассматриваемых реакций.

Кооперативные реакции между полизелектролитами представляют собой сравнительно новую область полимерной химии [1–3]. В литературе рассмотрены реакции между высокомолекулярными синтетическими полизелектролитами, а также модельными и биологическими полизелектролитами. Одной из важных проблем в исследовании реакций между макромолекулами является влияние молекулярной массы полизелектролитов на их реакционную способность. Наиболее подробно этот вопрос изучен на примере реакций между слабыми полимерными кислотами и полиэтиленгликолями [4–6]. Результаты этих исследований позволили сформулировать представления о существовании критических значений молекулярных масс, начиная с которых олигомер приобретает способность к кооперативному взаимодействию с матрицей полимера высокой молекулярной массы. В реакциях между полизелектролитами этот важный вопрос менее изучен [7, 8].

В данной работе проведено исследование реакций между олиго- и полифосфатами различных молекулярных масс и рядом высокомолекулярных синтетических полиоснований. Полифосфаты представляют несомненный интерес в реакциях между полизелектролитами как неорганические полимеры, ионогенная группа которых включена в основную цепь, а также как соединения, распространенные в живой природе. Известно, что полифосфаты различных молекулярных масс от $\bar{M}_n=400$ до 26 000 [9], а также органические производные пиро- и триполифосфорной кислот играют существенную роль в биохимических процессах [10].

В качестве объектов исследования использовали олиго- и полифосфаты натрия (ПФН_n) различных степеней полимеризации ($\bar{n}=4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 16, 19, 21, 26, 33, 120, 450$) и полиоснования: поли-4-винилпиридин (ПВП), полученный методом радикальной полимеризации, с $\bar{M}_v=300\,000$; поли-N,N-диметиламиноглицинат (ПДМАЭМ), полученный фотополимеризацией в массе в кварцевых ампулах при комнатной температуре, с $\bar{M}_{v,s}=100\,000$; поливиниламин (ПВА)* с $\bar{M}_v=100\,000$. Тетраполи- и гексаполифосфат натрия получали методом гидролитического расщепления циклов тетрамета- и гексаметаfosфата натрия, соответственно синтезированных по методикам [11, 12]. Олиго- и полифосфаты натрия со степенями полимериза-

* ПВА получен, охарактеризован и любезно предоставлен П. Н. Гембицким.

ции $\bar{n}=5, 7, 8, 9, 11, 16, 19, 21, 26, 33$ и 120 получали фракционированием методом дробного осаждения из водных растворов ПФНа ($\bar{n}=7, 13, 25, 70$) ацетоном. Полиfosфат натрия с $M_w=45\,000$ получали поликонденсацией дигидроfosфата калия при температуре 700° в течение 10 час. Для обмена катиона калия на натрий полимер растворяли в $0,2$ н. растворе хлористого натрия, осаждали насыщенным раствором хлорида натрия, повторяя цикл «растворение – осаждение» несколько раз. От низкомолекулярных примесей полимер очищали переосаждением из водного раствора ацетоном. Среднечисленные молекулярные массы ПФНа определяли титрованием концевых групп [13].

Для исследования реакций между полиэлектролитами использовали метод потенциометрического титрования. pH растворов полиэлектролитов и их смесей контролировали при помощи отечественного потенциометра pH-121 со стеклянным электродом в качестве измерительного, точность измерения pH – $0,02$ ед. pH. Титрование проводили в токе аргона при постоянном перемешивании. Равновесное значение pH устанавливалось обычно через $1–2$ мин.

Изучение реакций образования полиэлектролитных комплексов проведено на примере систем ПФНа–ПВП (1), ПФНа–ПДМАЭМ (2), ПФНа–ПВА (3). Среднечисленная молекулярная масса ПФНа, использовавшегося в этой части работы, составляла $12\,000$ ($\bar{n}=120$). Реакции проводили титрованием смесей разбавленных растворов компонентов ($0,01$ осново-моль/л), взятых в эквимольных количествах. Подобно тому, как это наблюдалось ранее в реакциях между солями полимерных кислот и слабыми полиоснованиями [1–3], при смешении растворов полиэлектролитов наблюдается повышение pH смесей, что обусловлено образованием солевых связей между компонентами.

На рис. 1 приведены кривые титрования смесей полиэлектролитов в бессолевых средах и кривые титрования соответствующих полимерных оснований. Концентрации полимерных реагентов – $0,005$ осново-моль/л. Для расчета средней степени превращения в реакции θ , определяемой соотношением $\theta=c_k/c_0$, где c_k – концентрация солевых связей и c_0 – концентрация полимерных реагентов, можно воспользоваться уравнением, приведенным в работе [1]

$$\theta c_0 = \frac{q_{\text{HCl}}}{V} + [\text{OH}^-] - \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кап}}} c_0} \quad (1)$$

Здесь q_{HCl} – количество введенной соляной кислоты (г/экв), $[\text{OH}^-]$ – концентрация гидроксил-ионов (г-ион/л), K_w – ионное произведение воды, $K_{\text{кап}}$ – кислотная характеристическая константа диссоциации полиоснования, V – объем реакционной смеси. На рис. 2 представлены зависимости θ (pH) для рассматриваемых систем полиэлектролитов (сплошные линии). Для сравнения на том же рисунке приведены данные (штриховые линии) для смесей тех же полиоснований с солями других полимерных кислот – поликарболовой (ПАКНа), поли-L-глутаминовой (ПГКНа) и полистиролсульфокислоты (ПССНа), полученные ранее в работах [1–3]. Как видно из рис. 2, реакции ПФНа–ПВП, ПФНа–ПДМАЭМ и ПФНа–ПВА, описываемые кривыми 1–3 соответственно, протекают в различных интервалах pH, что обусловлено различием констант диссоциации полимерных оснований [1]. Из этого рисунка видно хорошее соответствие между кривыми 1 и 1', 2 и 2' и 3 и 3'; кривые 1', 2' и 3' описывают реакции ПССНа–ПВП, ПАКНа–ПДМАЭМ, ПГКНа–ПВА. Отсюда следует, что замена перечисленных выше полианионов (заряженных матриц) на ПФНа мало влияет на способность полимерных аминов образовывать с отрицательно заряженными матрицами полимер–полимерные соли. С этой точки зрения неорганическая природа полифосфатов и особенности строения их цепей (наличие ионогенных групп в основной цепи) не привносят существенных изменений в протекание реакций; это, по-видимому, связано с определяющей ролью электростатических взаимодействий в рассматриваемых системах.

Следует отметить, что полиэлектролитные комплексы ПФНа с различными полияминами хорошо растворимы в воде вплоть до достижения до-

статочно глубоких степеней превращения в рассматриваемых реакциях, это показано стрелками на рис. 1. При значениях рН, превышающих отмеченные крестиками, наблюдается выделение комплекса в отдельную фазу. Такое поведение отмечено ранее и для ряда других систем, реагирующих в щелочных средах [14]. Интересной особенностью поликомплексов ПФНа с поликарбонатами, в частности с ПДМАЭМ и ПВП, является их склонность образовывать растворимые в нейтральных и кислых водных средах комплексы неэквимольного состава, содержащие дву-, трехкратные

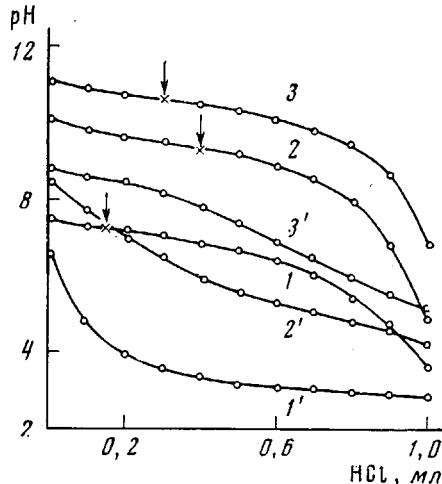


Рис. 1

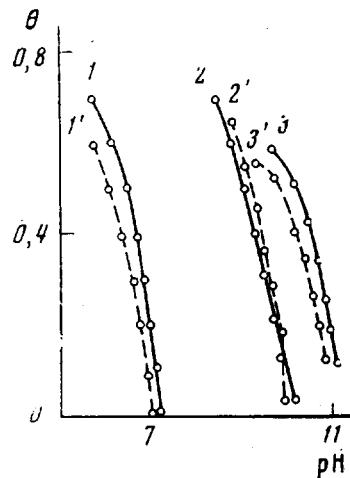


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПВП (1'), ПДМАЭМ (2'), ПВА (3') и смесей ПФНа - ПВП (1), ПФНа - ПДМАЭМ (2), ПФНа - ПВА (3), 0,05 н. HCl

Концентрации полиэлектролитов 0,005 осново-моль/л. Растворители: 2, 2' и 3, 3' — вода; 1, 1' — смесь вода — спирт (50 : 50 об. %). Стрелкой показан момент фазового разделения

Рис. 2. Зависимости степени превращения θ от pH для систем: ПВП - ПФНа (1), ПВП - ПССNa (1'), ПДМАЭМ - ПФНа (2), ПДМАЭМ - ПАКNa (2'), ПВА - ПФНа (3) и ПВА - ПГКNa (3')

избытка поликарбонатов. Эта особенность отмечена ранее для полимерных четвертичных солей — ионенов, содержащих атом азота в основной цепи [15—17]. Следует отметить, что полиэлектролитные комплексы, содержащие в избытке ПФНа, являются растворимыми в нейтральных и кислых средах.

Общим свойством реакций ПФНа, также как и солей других полимерных кислот, с полиоснованиями является то, что они протекают в довольно узком интервале pH, т. е. реакции кооперативны. Кооперативность — свойство, присущее полимерным системам; оно обусловлено объединением функциональных групп в цепочки. Поэтому представляет большой интерес изучить, как влияет на протекание реакций между полиэлектролитами изменение молекулярной массы одного из компонентов. С этой целью были исследованы реакции между ПДМАЭМ и олиго- и полифосфатами различных степеней полимеризации: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 16, 19, 21, 26, 33, 120 и 450. Реакции проводили в бессолевых водных растворах и в присутствии хлористого натрия ($c=0,01$ н.). Концентрации компонентов составляли 0,005 осново-моль/л. Количественной оценкой реакционной способности олигофосфата в реакции с ПДМАЭМ служила эффективная константа связывания K_{eff} олигомера с полиоснованием. Для определения K_{eff} можно воспользоваться уравнением, полученным в работе [17] на основе рассмотрения реакций между слабыми полиэлектролитами с точки зрения

теории сложных равновесий

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} = \frac{K_{\text{хар}} K_{\phi} c_0}{[\text{OH}^-]} \quad (2)$$

В этом уравнении $K_{\phi} = K_{\text{св. хар}} \cdot e^{-q(\theta)}$, где $K_{\text{св. хар}}$ — характеристическая константа связывания олигомера с матрицей полимера, $\varphi(\theta)$ — функция кооперативности, отражающая зависимость K_{ϕ} от степени превращения в реакции. Полагая, что $K_{\text{хар}}$ равна основной характеристической константе диссоциации полиоснования, c_0 — концентрации полиэлектролитов в смеси, можно из данных потенциометрического титрования рассчитать K_{ϕ} олиго- и полифосфатов в реакции с ПДМАЭМ. Вообще говоря, рассчи-

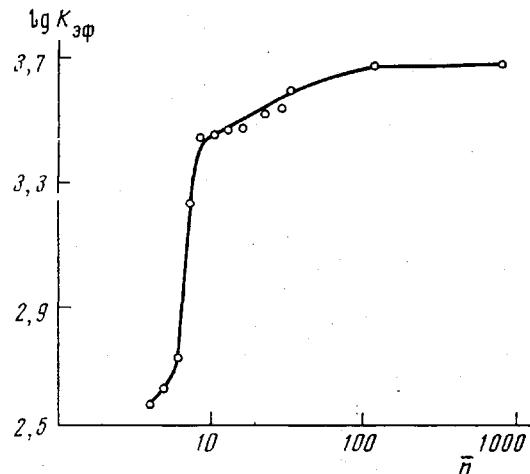


Рис. 3. Зависимость эффективной константы связывания K_{ϕ} от \bar{n} для системы ПДМАЭМ-ПФНа ($\theta=0,3$)

танные таким образом величины K_{ϕ} являются формальными, поскольку концентрация макромолекул в растворе может значительно отличаться от локальной концентрации функциональных групп в частицах комплекса, определить которую не представляется возможным [14, 18]. Как следует из полученных нами экспериментальных данных, K_{ϕ} возрастает с увеличением степени превращения. Поэтому количественное сравнение реакционной способности олиго- и полифосфатов в реакции образования поликомплекса необходимо проводить при фиксированных значениях θ .

На рис. 3 в логарифмических координатах представлена зависимость K_{ϕ} при $\theta=0,3$ от \bar{n} для реакций олиго- и полифосфатов с высокомолекулярным ПДМАЭМ в бессолевых средах. Кривая имеет S-образный вид, причем S-образный характер зависимости K_{ϕ} от \bar{n} сохраняется и для сечений с другими значениями θ . Как видно из рис. 3, возрастание K_{ϕ} происходит скачкообразно в узком интервале изменения степеней полимеризации \bar{n} олигофосфатов. K_{ϕ} увеличивается на порядок при переходе от олигофосфата с $\bar{n}=7$ к олигомеру с $\bar{n}=33$. Наибольшую крутизну кривая имеет в интервале \bar{n} от 6 до 8, т. е. степень полимеризации олигомерной цепочки, равную 7, можно считать критической степенью полимеризации n_{kp} , при этом появляется качественно новое свойство — способность олигомера к кооперативному взаимодействию с матрицей ПДМАЭМ. Дальнейшее увеличение n от 9 до 120 сопровождается сравнительно небольшим возрастанием реакционной способности олигомера (K_{ϕ} увеличивается всего в полтора раза), а при $n>120$ K_{ϕ} практически не зависит от \bar{n} . Интересно отметить, что изменение молекулярной массы олиго- и полифосфатов приводит к структурным изменениям в полиэлектролитном комплексе. Так, при $\theta=0,3$ для олигофосфатов со степенью полимеризации $n \leq 16$ полиэлектролитный комплекс выделяется в отдельную фазу, в то время как

комплекс ПДМАЭМ с олиго- и полифосфатами более высокой молекулярной массы удерживается в растворе. Аналогичная зависимость $K_{\text{оф}}$ от \bar{n} наблюдается в реакции олиго- и полифосфатов с ПДМАЭМ в присутствии хлористого натрия ($c=0,01 \text{ M}$). Как и в бессолевых средах, кривая имеет S-образный вид. Однако в данном случае скачкообразное увеличение $K_{\text{оф}}$ происходит при большей длине олигофосфатной цепочки ($n_{\text{кр}}=8$), чем в бессолевых средах. Увеличение $n_{\text{кр}}$ может быть объяснено конкурентной способностью низкомолекулярного электролита в рассматриваемых реакциях. Таким образом, критическая длина олигомерной цепочки в реакциях образования полиэлектролитных комплексов не является некоторым неизменным параметром, характеризующим данную пару олигомер — полимер, а зависит от конкретных условий проведения реакции. Ранее на примере реакции между полиметакриловой кислотой (ПМАК) и полиэтиленгликолями (ПЭГ) различных молекулярных масс было показано влияние концентрации и температуры на критическую длину цепи олигомера [6]. В недавно появившейся работе [7] методом потенциометрии были исследованы процессы комплексообразования олигоэтилениминов со степенями полимеризации $\bar{n}=1-6$ и полиэтиленимина ($\bar{n}=50$) с ПМАК. Авторы наблюдали быстрый рост константы устойчивости K комплексов для олигоэтилениминов со степенями полимеризации \bar{n} от 1 до 6. Интересно отметить, что \bar{n} олигоэтилениминов, при которых происходит сильное увеличение K в реакции с ПМАК, являются величинами, сравнимыми с $n_{\text{кр}}$ олигофосфатов в рассматриваемых реакциях. К сожалению, сравнительно узкий набор олигомеров не позволил проследить изменение K при $n>6$ (константы устойчивости комплексов олигомера с $\bar{n}=6$ и полимера с $\bar{n}=50$ различаются почти в 3 раза).

Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что критическая степень полимеризации олигофосфата в реакции с ПДМАЭМ в бессолевых средах равна 7. Это в 20 раз меньше степени полимеризации $n_{\text{кр}}$ ПЭГ, образующего поликомплекс с ПАК, и в 7 раз меньше $n_{\text{кр}}$ ПЭГ, образующего комплекс с ПМАК, стабилизированные гидрофобными взаимодействиями с водородными связями [4].

Таким образом, сильная зависимость констант связывания в реакциях между полиэлектролитами от степени полимеризации прямо указывает на кооперативный характер рассматриваемых реакций.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. А. Кабанову за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 XII 1975

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. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B11, 327, 1969.
3. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Биофизика, 15, 389, 1970.
4. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 941, 1972.
5. И. М. Паписов, Симпозиум по кинетике и механизму макромолекулярных реакций, Москва, 1971.
6. А. Д. Антипина, Диссертация, 1971.
7. E. Tsuchida, J. Osada, Makromolek. Chem., 175, 593, 1974.
8. S. A. Latt, H. A. Sober, Biochemistry, 6, 3293, 1964.
9. И. С. Кулаев, А. Н. Белозерский, Изв. АН СССР, серия биол., 1962, 354, 502.
10. В. П. Скулачев, Успехи соврем. биол., 65, 152, 1968.
11. D. Barney, J. Gryder, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3195, 1955.
12. E. G. Griffith, R. L. Buxton, Inorgan. Chem., 4, 549, 1965.
13. I. R. Van Wazer, E. G. Griffith, J. F. McCullough, Analyt. Chem., 26, 1755, 1954.
14. Р. И. Калюжная, Диссертация, 1975.
15. E. Tsuchida, J. Osada, Kobunshi (High Polymers, Japan), 22, 384, 1973.
16. E. Tsuchida, J. Osada, K. Janada, J. Polymer Sci., 10, 3397, 1972.
17. В. В. Луценко, А. Б. Зезин, Р. И. Калюжная, Высокомолек. соед., A16, 2411, 1974.
18. Ж. Г. Гуллева, А. Б. Зезин, Е. Ф. Разводовский, Т. З. Верестецкая, Высокомолек. соед., A16, 600, 1974.