

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 2

УДК 541(64+183.12)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НЕЭКВИМОЛЬНОГО СОСТАВА

Изумрудов В. А., Касаинин В. А., Ермакова Л. Н.,
Зезин А. Б.

На примере полиэлектролитных комплексов (ПЭК), сформированных поли-N-этил-4-винилипиридинийбромидом (ПВП C_2H_5Br) и полиметакриловой кислотой (ПМАК) в кислых средах, изучены свойства ПЭК неэквивалентных составов и показано, что одним из общих свойств таких ПЭК является их растворение в нейтральных и слабощелочных средах, в то время как простое смешение полиэлектролитов в любых соотношениях при рН, где оба полимерных компонента полностью заряжены ($pH \approx 7$) приводит лишь к образованию эквимольного ПЭК, нерастворимого в воде. Растворение ПЭК наблюдается в достаточно широком интервале изменения составов $2.5 < PVP\ C_2H_5Br : PMAK < 5$ и не сопровождается диссоциацией ПЭК на составные компоненты. Рассмотрен механизм образования и предложена модель водорастворимых поликомплексов.

Многочисленный экспериментальный материал по изучению процессов взаимодействия противоположно заряженных поликомпонентов в разбавленных растворах, накопленный к настоящему времени, свидетельствует о том, что продукты завершенных межмолекулярных реакций в подавляющем большинстве случаев нерастворимы в воде [1–4]. В литературе существует мнение, что полиэлектролитные комплексы (ПЭК) на основе полиэлектролитов, содержащих заряженные группы в основной цепи, являются исключением. При взаимодействии таких полиэлектролитов удается наблюдать образование ПЭК двух типов: нерастворимого ПЭК эквимольного состава, образующегося в результате реакции между эквимольными количествами противоположно заряженных полиэлектролитов, и водорастворимых ПЭК неэквимольного состава [5, 6]. Последние образуются путем прямого смешения неэквимольных количеств полимерных компонентов при тех рН, где оба полиэлектролита, полностью заряжены. Нами было обнаружено, что полиэлектролиты, несущие заряды в боковых группах, также образуют водорастворимые ПЭК неэквимольного состава.

Данная работа посвящена изучению структуры и процессов образования водорастворимых ПЭК, являющихся продуктами завершенных реакций и образованных полиэлектролитами с зарядами в боковых группах.

В работе использовали поли-N-этил-4-винилипиридинийбромид (ПВП C_2H_5Br) с $M_w = 200\ 000$, полученный алкилированием поли-4-винилипиридина (степень алкилирования 95%). Синтез ПВП C_2H_5Br описан в работе [7]. Полиметакриловая кислота (ПМАК) получена радикальной полимеризацией, $M_w = 260\ 000$.

Изучение реакций между полиэлектролитами проводили методами потенциометрического титрования на потенциометре рН-340 и турбидиметрического титрования — на автоматическом турбидиметре типа PG-21 (Япония). Заключение о структуре ПЭК делали на основании данных скоростной седиментации. Седиментационные измерения проводили на аналитической ультрацентрифуге «Спинко-Е» при $20 \pm 1^\circ$. Градиент показателя преломления регистрировали с помощью оптической схемы Фильпота — Свенсона с фазовой пластинкой. Скорость вращения ротора составляла 56 100 об/мин.

Исследование реакций между полимерными карбоновыми кислотами и солями полимерных оснований показало, что в кислых средах ($pH < 4$) об-

разуются нерастворимые ПЭК, состав которых может существенно отличаться от состава реакционной среды, при этом в ПЭК в избытке входит поликислота [4, 6, 8]. В работе [8] высказывалось предположение, что такое поведение ПЭК определяется способностью протонированных карбоксильных групп взаимодействовать друг с другом с образованием внутри- и межмолекулярных водородных связей. Так, при взаимодействии ПВП C_2H_5Br и ПМАК в кислых средах образуется ПЭК, состав которого, независимо от состава смеси полиэлектролитов, соответствует соотношению в

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования смеси ПЭК 5:1 (1) и ПМАК (2). Концентрация ПМАК в смеси 0,005, свободной ПМАК — 0,004 осново-моль/л

Рис. 2. Седиментограммы растворов ПМАК Na (I) и ПВП C_2H_5Br (II) и их смесей с $\varphi=2,7$ (a), 4 (b), 5 (c), 6,7 (d) и 9,3 (e). Концентрация ПМАК 0,015 осново-моль/л, растворитель — 0,05 M $NaCl$, рН 7,5; 60 мин., скорость вращения ротора 56 100 об/мин; 20°

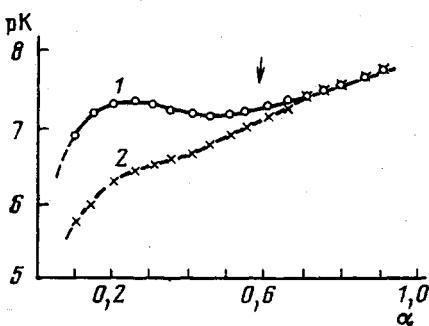


Рис. 1

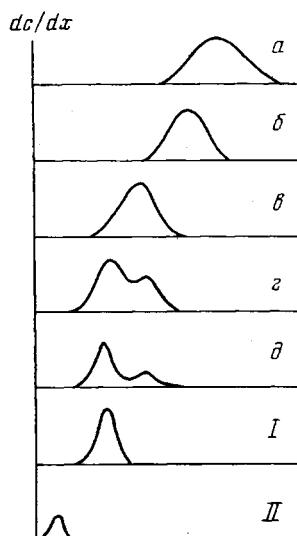


Рис. 2

ПЭК звеньев φ [ПМАК] : [ПВП C_2H_5Br] = 5 : 1 (ПЭК 5 : 1). Если состав смеси полимерных компонентов $\varphi = 5 : 1$ (характеристический состав), оба полиэлектролита количественно переходят в ПЭК, выделяющийся в новую фазу [9].

Ранее нами было показано, что при титровании ПЭК 5 : 1 щелочью наблюдается полное растворение ПЭК [9]. На рис. 1 представлена кривая потенциометрического титрования ПЭК 5 : 1 (кривая 1) в координатах $pK - \alpha$ (область растворения ПЭК отмечена стрелкой). Рис. 1 отражает поведение не всей ПМАК, вошедшей в ПЭК, но той ее части, которая включена в ПЭК в избытке. Исходная кривая потенциометрического титрования располагается в интервале рН 4,5–9,5; при $pH \approx 4,5$ подавляющее большинство звеньев ПВП C_2H_5Br уже образовало солевые связи с карбоксилат-анионами ПМАК, поэтому дальнейшее повышение рН приводит лишь к зарядению $-COOH$ -групп ПМАК, включенной в поликомплекс в избытке. Для сравнения на рис. 1 приведена зависимость pK от α свободной ПМАК (кривая 2), причем ее концентрация соответствует концентрации ПМАК, включенной в частицы ПЭК 5:1 и не связанной с солевыми связями с цепочками полисоснования. Как видно из рис. 1, зависимость pK от α для ПЭК 5:1 имеет вид, характерный для свободной ПМАК. Однако значения pK существенно выше в случае ПЭК 5:1 по сравнению со свободной ПМАК в интервале $0 < \alpha < 0,6$. Это, по-видимому, обусловлено влиянием положительно заряженных цепочек ПВП C_2H_5Br на стабильность компактной конформации ПМАК в ПЭК 5:1. В области $\alpha > 0,6$, где свободная ПМАК имеет конформацию статистического клубка, значения pK для ПЭК 5:1 и для свободной ПМАК практически совпадают.

дают, что свидетельствует о полном разрушении компактной конформации ПМАК в частицах ПЭК. Следует особо отметить, что при этих значениях α наблюдается полное растворение ПЭК 5:1. Растворение ПЭК, по-видимому, обусловлено появлением на частицах ПЭК 5:1 значительного отрицательного заряда и сопровождается конформационным переходом ПМАК, включенной в поликомплекс в значительном избытке. Необходимо подчеркнуть, что простое смешение полиэлектролитов в условиях, когда оба полиэлектролита заряжены (рН 7), приводит лишь к образованию ПЭК эквимольного состава, нерастворимого в воде, независимо от их соотношения в растворе.

Для более полного понимания процесса растворения ПЭК нами исследованы растворы смесей полиэлектролитов различного состава методом скоростной седиментации. На рис. 2 приведены седиментограммы растворов ПВП C_2H_5Br и ПМАК, а также седиментограммы растворов смесей полиэлектролитов различного состава ($a-d$). В случае смеси характеристического состава (рис. 2, c) на седиментограмме виден один отчетливо выраженный пик с коэффициентом седиментации $S=3,7$ ед. *Сведберга*, в то время как коэффициенты седиментации ПВП C_2H_5Br и ПМАК, измеренные в тех же условиях, равны 1,5 и 2,9 ед. *Сведберга* соответственно. Отсюда следует, что в смеси характеристического состава в нейтральных средах практически полностью отсутствуют свободные полимерные компоненты и седиментирующими частицами являются частицы ПЭК 5:1. Это в свою очередь означает, что растворение ПЭК 5:1 обусловлено ионизацией карбоксильных групп ПМАК, включенной в состав ПЭК, и не сопровождается диссоциацией поликомплекса на составные компоненты. Можно предполагать, что при этом общее число солевых связей между ПВП C_2H_5Br и ПМАК сохраняется неизменным. При введении в состав смеси полиэлектролитов избыточных количеств ПМАК, превышающих характеристические (рис. 2, g, δ), на седиментограммах обнаруживаются два пика. Сравнение коэффициентов седиментации индивидуальных макромолекулярных компонентов с коэффициентами седиментации обоих пиков позволяет отнести быстро седиментирующий пик к седиментации частиц ПЭК 5:1, а медленно седиментирующий — к седиментации натриевой соли ПМАК (ПМАК Na). Исходя из этого, можно предположить, что увеличение содержания ПМАК в растворе сверх характеристического не приводит к изменению соотношения компонентов в частицах поликомплекса, и, следовательно, водорастворимый ПЭК 5:1 является поликомплексом с максимально возможным содержанием поликислоты. При исследовании смесей полиэлектролитов с $\phi < 5$ (рис. 2, a, b) на седиментограммах, как и в случае $\phi = 5$, наблюдается только один пик. Сравнение коэффициентов седиментации этих смесей с коэффициентами седиментации отдельных компонентов показывает, что при $\phi < 5$ мы имеем дело с растворами индивидуальных частиц ПЭК, причем их состав отличен от состава ПЭК 5:1. Следует отметить, что уменьшение относительного количества ПМАК в ПЭК приводит к росту коэффициентов седиментации частиц последнего.

Раствор	ПМАК Na	ПВП C_2H_5Br	$\phi = 2,7$	$\phi = 4,0$	$\phi = 5,0$	$\phi = 6,7$	$\phi = 9,3$
$S, \text{ед. Свед-берга}$	2,90	1,55	6,30	4,95	3,70	3,90+2,95	4,10+2,80

Рассмотрим более подробно процесс растворения ПЭК. На рис. 3 приведены кривые потенциометрического и турбидиметрического титрования смесей полиэлектролитов различного состава. Кривые потенциометрического титрования представлены в координатах $pH - \alpha$, где α — степень нейтрализации ПМАК в расчете на всю ПМАК, вошедшую в состав ПЭК. Данные турбидиметрического титрования приведены в виде отношения мутности раствора при данном α к максимальной мутности раствора. Как видно из рис. 3, формы кривых потенциометрического и турбидиметрического

титрования смесей полиэлектролитов различного состава имеют существенные отличия. Так, для смеси полиэлектролитов эквимольного состава кривая потенциометрического титрования совпадает с описанной нами ранее [9], а на кривой турбидиметрического титрования можно выделить две области степеней нейтрализации, соответствующие различным состояниям ПЭК. Как уже отмечалось ранее [9], в первой области ($0 < \alpha < 0,15$) поликомплекс имеет постоянный характеристический (неэквимольный) состав,

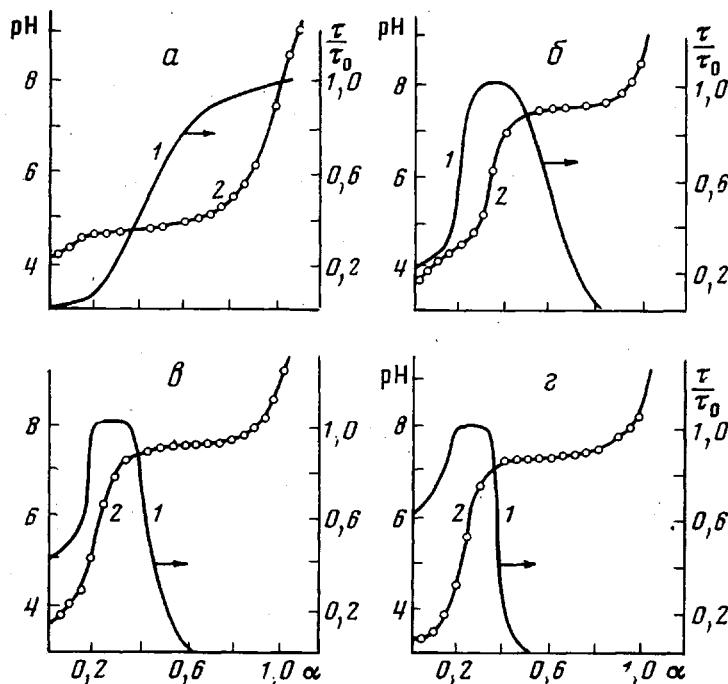


Рис. 3. Кривые турбидиметрического (1) и потенциометрического (2) титрования смесей ПМАК — ПВП $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ с $\phi = 1$ (а), 3 (б), 4 (с), 5 (д). Концентрация ПВП $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 0,002 осново- моль/л; 20°

который не зависит от соотношения компонентов в растворе. Этот ПЭК выделяется в новую фазу, а избыток поликатиона остается в растворе. Частицы ПЭК в кислых средах несут значительный положительный заряд, обусловленный наличием не вступивших в реакцию звеньев поликатиона. По-видимому, именно наличие избыточного положительного заряда стабилизирует коллоидную фазу поликомплекса, что является причиной сравнительно невысоких значений мутности раствора в этой области. При $\alpha \approx 0,15$ частицы ПЭК становятся практически электронейтральными. Дальнейшее введение щелочи приводит к диссоциации карбоксильных групп ПМАК, включенной в ПЭК в пятикратном избытке. При этом частицы ПЭК приобретают отрицательный заряд и начинают играть роль новых реагентов, содержащих карбоксильные группы, которые способны кооперативно взаимодействовать с полимерными катионами, находящимися в избытке в растворе. Вследствие этого вторая область значений степеней нейтрализации ($\alpha > 0,15$) характеризуется интенсивным ростом мутности раствора, обусловленным изменением состава ПЭК, увеличением его массы и коагуляцией частиц ПЭК.

Совершенно иной вид имеют кривые потенциометрического и турбидиметрического титрования смеси полиэлектролитов характеристического состава. Как видно из рис. 3, г, в этом случае, как и в случае смеси полиэлектролитов эквимольного состава, увеличение α от 0 до 0,15 приводит к ро-

сту мутности системы, обусловленному коагуляцией частиц ПЭК характеристического состава. Однако дальнейшее введение щелочи ($0,15 < \alpha < 0,6$) сопровождается уменьшением мутности и полным растворением частиц ПЭК 5:1. Уменьшение мутности раствора сопровождается появлением плато на зависимости $\text{pH} - \alpha$, что указывает на разрушение компактной конформации ПМАК, включенной в ПЭК в избытке (ср. рис. 1). В смесях промежуточного состава (рис. 3, б, в) на кривых потенциометрического и

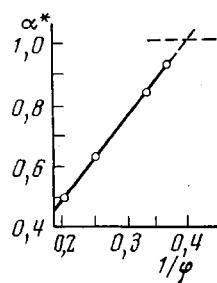


Рис. 4. Зависимость степени нейтрализации α^* , соответствующей растворению смесей ПМАК — ПВП $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ составов φ от соотношения [ПВП $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$]/[ПМАК] в смесях. Концентрация ПВП $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 0,002 осново-моль/л

турбидиметрического титрования можно выделить области значений степени нейтрализации α , соответствующие состояниям ПЭК, описанным выше для двух крайних случаев. Увеличение содержания ПМАК в смеси сверх эквимольного приводит к увеличению относительной мутности растворов в точке смешения ($\alpha=0$), что свидетельствует об увеличении массы ПЭК характеристического состава, выделяющегося в осадок. Следует особо отметить, что увеличение φ приводит к смещению точки растворения ПЭК в область меньших значений α . На рис. 4 приведена зависимость степени нейтрализации ПМАК, при которой наблюдается растворение ПЭК [α^*] от $1/\varphi$. Как видно, максимально возможное значение $\alpha^*=1$, соответствующее полностью диссоциированной ПМАК в частицах поликомплекса, достигается при составе смеси $\varphi \approx 2,5$. Отсюда следует, что растворение ПЭК происходит только при наличии не менее чем 2,5-кратного избытка отрицательных зарядов на частицах ПЭК по сравнению с числом зарядов на цепочках ПВП $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, вошедших в состав ПЭК. Действительно, при $\varphi < 2,5$ титрование смеси полиэлектролитов щелочью, так же как и в случае смеси эквимольного состава, не приводит к растворению ПЭК. Таким образом, частицы поликомплекса приобретают способность растворяться лишь при достижении определенного баланса между числом гидрофобных группировок — пары звеньев, образовавших друг с другом солевые связи, вместе со своим неполярным окружением, и гидрофильных звеньев — ионизованные карбоксильные группы ПМАК, вошедшие в поликомплекс в избытке.

Приведенные экспериментальные данные позволяют рассмотреть механизм реакции между ПВП $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и ПМАК следующим образом. При смешении макромолекулярных компонентов происходит образование ПЭК 5:1, причем увеличение степени нейтрализации ПМАК в интервале $0 < \alpha < 0,15$ приводит к росту степени превращения, отнесенной к концентрации звеньев поликатиона, в частицах ПЭК 5:1 (рис. 5, а). При $\alpha=0,15$ практически все положительно заряженные группы оказываются связанными солевыми связями с карбоксильными группами ПМАК (рис. 5, б) и дальнейшее введение щелочи приводит к увеличению степени нейтрализации ПМАК; частицы ПЭК приобретают отрицательный заряд. В случае характеристического состава наличие отрицательного заряда приводит в процессе его накопления к растворению ПЭК, а в смесях, не соответствующих характеристическому составу ($2,5 < \varphi < 5$), отрицательно заряженные частицы ПЭК выступают в роли новых реагентов и связывают присутствующие в растворе свободные поликатионы (рис. 5, в). Аналогич-

ное явление обнаружено недавно при исследовании взаимодействия белков и синтетических полиэлектролитов [10]. В случае нехарактеристических составов смеси после образования максимально возможного числа солевых связей в процессе титрования щелочью осуществляется нейтрализация карбоксильных групп ПМАК, не прореагировавших с поликатионами, что, как и в смеси характеристического состава, приводит, в конечном счете, к растворению частиц ПЭК (рис. 5, г, д). При этом строение

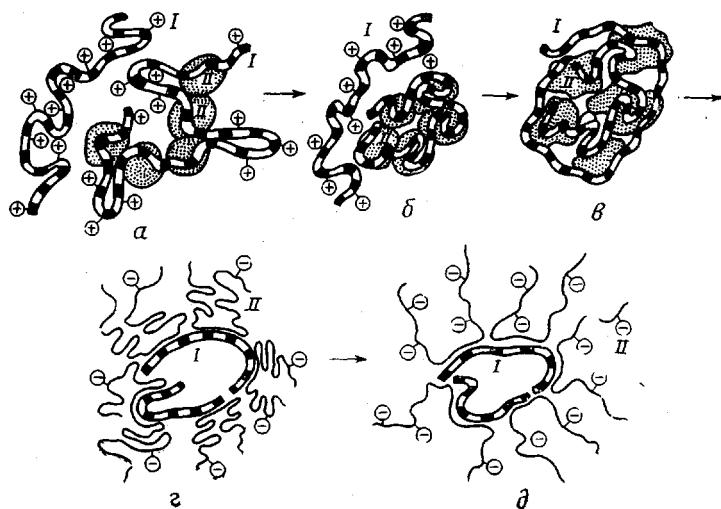


Рис. 5. Схема образования частиц водорастворимых поликомплексов ПМАК — ПВП C_2H_5Br неэквимольного состава: I — ПВП C_2H_5Br , II — ПМАК (а — д — см. текст)

водорастворимого ПЭК можно представить себе следующим образом. Имеется ядро, состоящее из цепочек поликатиона, образовавших солевые связи с участками макромолекул поликислоты. Ионизированные карбоксильные группы, входящие в ПЭК в избытке, находятся в петлях на периферии частицы и обусловливают ее растворимость. Из предлагаемого механизма образования ПЭК следует, что ПЭК нехарактеристического состава является продуктом вторичной реакции между отрицательно заряженным ПЭК характеристического состава и макромолекулами поликатиона. Исходя из этого, можно полагать, что молекулярная масса частиц поликомплекса должна уменьшаться с ростом ф. К аналогичному выводу можно прийти и при анализе данных скоростной седиментации (см. выше).

Все вышеизложенное о растворимости поликомплексов неэквимольного состава не является специфичным для ПЭК, образованных ПВП C_2H_5Br и ПМАК, и справедливо для целого ряда других изученных нами систем. Описанным выше способом можно получить водорастворимые ПЭК неэквимольного состава, образованные ПВП C_2H_5Br и полиакриловой кислотой, 5,6-ионенбромидом и полиакриловой кислотой и т. п.

Изучение водорастворимых ПЭК представляет несомненный интерес для понимания механизмов реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами и структуры продуктов этих реакций. Сами водорастворимые поликомплексы следует рассматривать как новый класс полиэлектролитов, который может найти применение в тех же областях, что и водорастворимые полиэлектролиты. С другой стороны, водорастворимые поликомплексы можно рассматривать как модели поликомплексов, образованных биологическими системами, например белками и синтетическими и природными полиэлектролитами, которые интенсивно изучаются в настоящее время.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность В. А. Кабанову за постоянное внимание и плодотворное обсуждение результатов данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaels, R. Miekka, J. Phys. Chem., 65, 1765, 1961.
2. A. Michaels, L. Mir, N. Scheider, J. Phys. Chem., 69, 1447, 1965.
3. A. Michaels, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 10, 1969, p. 765.
4. А. Б. Зезин, В. В. Рогачева, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
5. E. Tsuchida, Y. Osada, K. Sanada, J. Polymer Sci., B10, 3397, 1972.
6. Ж. Г. Гуллева, А. Б. Зезин, Е. Ф. Разводовский, Т. З. Берестецкая, Высокомолек. соед., A16, 1853, 1974.
7. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
8. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. А. Изумрудов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A16, 600, 1974.
9. В. А. Изумрудов, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A11, 2488, 1976.
10. М. И. Мустафаев, В. В. Гончаров, В. П. Евдаков, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 225, 721, 1975.

STUDY OF WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTE COMPLEXES OF NONEQUIMOLAR COMPOSITION

Izumrudov V. A., Kasaikin V. A., Ermakova L. N., Zetin A. B.

Summary

As exemplified by polyelectrolyte complexes (PEC) formed by poly(N-ethyl-4-vinyl-pyridinium bromide) (PVPB) and poly(methacrylic acid) (PMAA) in acid media, a study has been made of the properties of PEC of nonequimolar composition. It has been found that such PEC have a property in common: they undergo dissolution in neutral and weakly base media, whereas simple mixing of polyelectrolytes in any ratios at pH at which both polymer components are completely charged ($\text{pH} \approx 7$) leads only to formation of equimolar PEC insoluble in water. The dissolution of PEC is observed in a sufficiently wide composition range $2.5 < \text{PVPB:PMAA} < 5$ and does not involve dissociation of PEC into components. The mechanism of formation of water-soluble polycomplexes is considered and a model of such polycomplexes is suggested.
