

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б)XXI

1979

№ 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+183):547(39+82)

**КОМПЛЕКСЫ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
СО СТАТИСТИЧЕСКИМИ СОПОЛИМЕРАМИ
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В РАСТВОРЕ**

*Бекетуров Е. А., Бимендинова Л. А., Курманбаева А. А.,
Салтыбаева С. С.*

Известно, что некоторые пары комплементарных макромолекул разной природы взаимодействуют с образованием полимер-полимерных комплексов, стабилизованных кооперативной системой водородных связей [1–3]. Кооперативное взаимодействие, приводящее к образованию поликомплексов, оказывается возможным, если длина полимерных цепей выше некоторой критической величины [1].

Показано, что для регулярных сополимеров включение в цепь неактивных групп, не принимающих участия в комплексообразовании, не лишает макромолекулу способности к образованию комплексов, но оказывает влияние на состав и свойства полученных комплексов [3, 4]. По-видимому, в данном случае достигается необходимая длина последовательностей из повторяющихся пар активных и неактивных звеньев, обеспечивающая процесс кооперативного взаимодействия.

Можно ожидать, что статистические сополимеры также могут образовать полимерные комплексы с Н-связью при условии, что содержание посторонних (неактивных) звеньев не будет очень высоким. В литературе имеются весьма ограниченные сведения о поликомплексах статистических сополимеров. Известны полиэлектролитные комплексы на основе полиамфолитов [5] и сополимеров стиролсульфоната натрия или N,N-диметиламиноэтилметакрилата с 3-о-метакриловым эфиrom 2,4-ди-о-тозиллевоглюказана [6]. Описаны также комплексы полиакриловой кислоты (ПАК) с сополимерами N-винилпирролидона (ВПД) с акриламидом или стиролом [7].

В данной работе исследована возможность образования полимер-полимерных комплексов полиметакриловой кислоты (ПМАК) со статистическими сополимерами ВПД и АК, содержащими 27, 33, 44 и 56 мол. % АК.

ПМАК была получена свободнорадикальной полимеризацией свежеперегнанного мономера в 25%-ном бензольном растворе при 86° с ДАК в качестве инициатора (0,07% от массы мономера) в токе азота. ММ фракций ПМАК рассчитывали по характеристической вязкости в метаноле по уравнению $[\eta]=24,2 \cdot 10^{-4} M^{0,51}$ [8]. Использовали фракции ПМАК с $M \cdot 10^{-3}=135, 450$ и 880.

Сополимеры ВПД – АК были получены методом радикальной полимеризации в 50%-ном растворе ДМФ с использованием в качестве инициатора перекиси бензоила (0,1% от массы мономеров) при 60°. Полимер переосаждали из раствора в ДМФ в петролейный эфир. Состав сополимера определяли согласно методике [9].

Кондуктометрические и потенциометрические измерения проводили на кондуктометре типа ОК-102 (Венгрия) и потенциометре pH-340. Полимерные комплексы готовили смешением растворов исходных макромолекулярных компонентов.

**Состав сополимеров ВПД – АК и состав комплексов
ПМАК – сополимер ВПД – АК**

| Образец | Содержание АК, мол. % * | Состав комплексов ПМАК – сополимер ВПД – АК | $[\eta]$, дл/г (в воде) |
|--------------|-------------------------|---|--------------------------|
| ВПД – АК-I | 27 (100,5) | 1 : 2 | 0,06 |
| ВПД – АК-II | 33 (98,0) | 1 : 2 | 0,10 |
| ВПД – АК-III | 44 (93,9) | 2 : 3 | 0,10 |
| ВПД – АК-IV | 56 (89,3) | 1 : 1 | 0,08 |

* M_0 — средняя молекулярная масса звена сополимера равна $M_1x_1 + M_2(1-x_1)$, где M_1 и M_2 — молекулярные массы АК и ВПД, x_1 — мольная доля АК. Состав смеси и составы комплексов определяли в виде отношения ПМАК (осново-мол.) и M_0 .

Методом кондуктометрического, потенциометрического и вискозиметрического титрования определяли состав комплексов в исследованных системах ПМАК – сополимер ВПД – АК (рис. 1, 2). Переломы на кривых кондуктометрического (рис. 1, кривая 1) и потенциометрического (кривая 2) титрования, как и минимум характеристической вязкости (рис. 2), определяют состав комплексов. В то же время для системы ПАК – сополимер ВПД – АК (сополимеры с содержанием 27 и 33 мол. % АК) подобных изгибов на кривых титрования не наблюдалось (рис. 1, кривая 3), т. е. полученные результаты не указывают на взаимодействие в этой си-

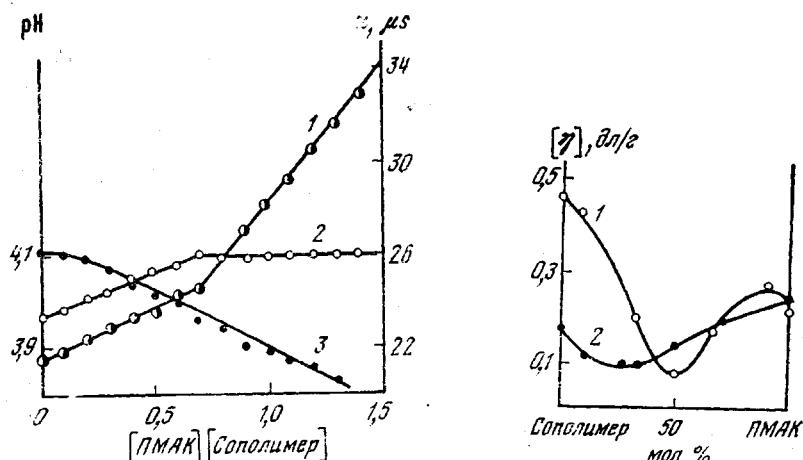


Рис. 1. Кривые кондуктометрического (1) и потенциометрического (2, 3) титрования в системах ПМАК – сополимер ВПД – АК-II (1, 2) и ПАК – сополимер ВПД – АК-I (3)

Рис. 2. Кривые вискозиметрического титрования в системах ПМАК – сополимер ВПД – АК-IV (1) и ПМАК – сополимер ВПД – АК-II (2)

стеме. Состав комплексов ПМАК – сополимер ВПД – АК зависит от содержания АК в сополимере (таблица).

Характеристическая вязкость комплексов ПМАК – ВПД – АК в воде низка (таблица) и не зависит от ММ ПМАК (для ПМАК с $M=135 \cdot 10^3$ и $880 \cdot 10^3$ $[\eta]$ комплексов ПМАК – ВПД – АК-II равна $0,10 \text{ дл/г}$). Низкие значения характеристической вязкости указывают на весьма компактную структуру комплексов в воде. Вязкость водных растворов комплексов не меняется при повышении температуры до 80° (рис. 3), т. е. поликомплексы устойчивы к тепловому воздействию.

Существенная роль в стабилизации комплексов в воде, по-видимому, принадлежит гидрофобным взаимодействиям [10, 11], вынуждающим частицы комплекса сворачиваться в глобулы. Были исследованы свойства систем ПМАК – сополимер ВПД – АК в органическом растворителе – ди-

метилсульфоксиде (ДМСО), где можно ожидать существенного ослабления гидрофобных взаимодействий. При добавлении ДМСО уже при незначительном содержании (~30–40 об. %) комплексы в исследованных системах разрушаются (рис. 4), что сопровождается возрастанием характеристической вязкости на порядок. Разрушение поликомплексов в ДМСО было показано ранее нами для системы ПМАК – ПВПД [2]. Эти резуль-

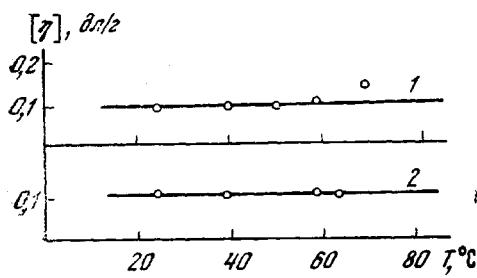


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости для комплексов ПМАК – сополимер ВПД – АК-IV (1) и ПМАК – сополимер ВПД – АК-II (2)

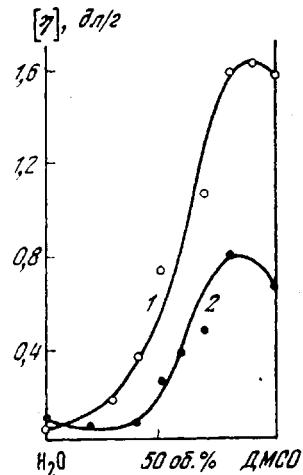


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости от состава смешанного растворителя H_2O – ДМСО в системах ПМАК – сополимер ВПД – АК-IV (1) и ПМАК – сополимер ВПД – АК-II (2)

таты затем были подтверждены в работах [12, 13]. Величина характеристической вязкости в ДМСО равна примерно среднеарифметическому из $[\eta]$ макрокомпонентов. Поликомплексы ПМАК – ПВПД [2] сохраняют компактную структуру до ~70 об. % содержания ДМСО в смеси H_2O – ДМСО. Таким образом, исследованные поликомплексы ПМАК со статистическими сополимерами ВПД – АК устойчивы к температурному воздействию, но разрушаются при гораздо меньшем содержании ДМСО в смеси по сравнению с комплексами гомополимеров.

Исследовано влияние ионизации полиэлектролита на стабильность комплексов ПМАК – сополимер ВПД – АК. На рис. 5 приведены зависимости приведенной вязкости от степени ионизации α . Как видно из рисунка, эти зависимости для комплексов ПМАК – ПВПД и ПМАК – сополимер ВПД – АК различаются. Вязкость комплексов в некотором интервале α не меняется и имеет низкие значения, что свидетельствует о сохранении компактной структуры частиц в этой области. При достижении некоторого значения α поликомплекс разрушается, в растворе, вероятно, появляются свободные участки ПМАК, что обусловливает возрастание вязкости с возрастанием α вследствие явления полиэлектролитного набухания.

Таким образом, статистические сополимеры ВПД – АК образуют межполимерные комплексы с ПМАК. Образующиеся комплексы ПМАК – сополимер ВПД – АК, вероятно, стабилизированы системой водородных связей между ПМАК и обеими составляющими сополимера (ВПД и АК). В изученной системе ПМАК – сополимер ВПД – АК, по-видимому, реализуется ситуация, сходная с предполагаемой в системе полиамфолит (сополимер винилциридина и АК) – ПАК [5], где полимер-полимерный комплекс стабилизирован общей кооперативной системой водородных и ионных связей. Полученные результаты позволяют предположить, что коопера-

тивные взаимодействия могут осуществляться не только достаточно длинными непрерывными последовательностями однородных звеньев, но и одновременным взаимодействием двух видов функциональных групп, находящихся в одной цепи (в данном случае, карбонильных групп ВПД и карбоксильных — акриловой кислоты) с другой макромолекулой (ПМАК). Комплексы ПМАК — сополимер ВПД — АК содержат несколько меньше ПМАК по сравнению с комплексами гомополимеров ПМАК — ПВПД [2].

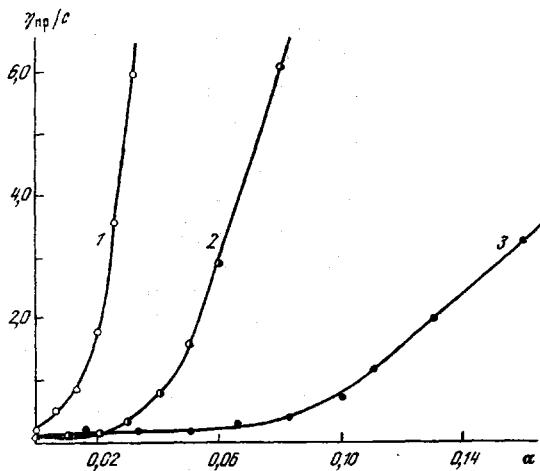


Рис. 5. Зависимости приведенной вязкости от степени ионизации α для комплексов ПМАК — сополимер ВПД — АК-IV (1), ПМАК — сополимер ВПД — АК-II (2) и ПМАК — ПВПД (3)

По-видимому, вследствие некоторого нарушения комплементарности цепей сополимера и поликислоты часть функциональных групп сополимера не участвует в комплексообразовании, что приводит к обогащению комплекса этим компонентом.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
27 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 941, 1972.
2. Е. А. Бектуров, Л. А. Бимендина, Интерполимерные комплексы, «Наука», Алматы, 1977.
3. T. Ikawa, K. Abe, K. Honda, K. Tsuchida, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1505, 1975.
4. Л. А. Бимендина, Г. С. Тлеубаева, Е. А. Бектуров, Высокомолек. соед., A19, 71, 1977.
5. И. В. Савинова, Н. А. Федосеева, В. Л. Евдаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A18, 2050, 1976.
6. С. П. Валуева, А. Б. Зезин, В. А. Савин, Высокомолек. соед., A16, 212, 1974.
7. J. Fergusson, C. Mc. Leod, Europ. Polymer J., 10, 1083, 1974.
8. N. M. Wiederhorn, A. R. Brown, J. Polymer Sci., 8, 652, 1952.
9. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, О. А. Исхаков, В. М. Лучкина, Высокомолек. соед., 5, 724, 1963.
10. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., B11, 327, 1969.
11. A. S. Michaels, L. Mir, N. S. Schneider, J. Phys. Chem., 69, 1447, 1965.
12. T. Bartels, Y. Y. Tan, G. Challa, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 341, 1977.
13. H. Ohno, K. Abe, E. Tsuchida, Makromolek. Chem., 179, 755, 1978.