

УДК 541(64+183.12):532.77

ПРОЦЕССЫ АССОЦИАЦИИ — ДИССОЦИАЦИИ В РАСТВОРАХ
НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*Харенко О. А., Изумрудов В. А., Харенко А. В.,
Касаинин В. А., Зезин А. Е., Кабанов В. А.*

Исследованы процессы ассоциации и диссоциации в растворах нестехиометрических водорастворимых поликомплексов. Показано, что возникновение ассоциированных частиц в растворах таких поликомплексов является общим свойством этих макромолекулярных соединений, не зависящим от природы полиэлектролита, включенного в поликомплекс в избытке. Ассоциация частиц нестехиометрических поликомплексов обусловлена межмолекулярной сегрегацией гидрофобных блоков, состоящих из двухтяжных последовательностей пар звеньев полиэлектролитов, образующих солевые связи. Степень ассоциации нестехиометрических поликомплексов определяется, во-первых, соотношением гидрофобных и гидрофильных последовательностей ионизованных групп полиэлектролита, включенного в поликомплекс в избытке, не образующих солевые связи (блоков), и во-вторых, состоянием гидрофильных блоков, определяемым взаимодействием ионизованных групп, включенных в поликомплекс в избытке, с низкомолекулярными противоионами.

В предыдущей работе нами было рассмотрено строение водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (ПЭК), являющихся продуктами завершенных реакций между полиэлектролитами [1]. Рассмотрение было ограничено ПЭК, частицы которых включают только одну макромолекулу лиофилизирующего полиэлектролита (ЛПЭ), содержащегося в ПЭК в избытке (по осново-мольному составу), и соответствующего числа макромолекул опорного полиэлектролита (ОПЭ), практически все заряженные группы которого участвуют в образовании солевых связей с ЛПЭ. Предложенная модель частицы нестехиометрического ПЭК представляет ее как своеобразный блок-сополимер, макромолекула которого состоит из двухтяжных последовательностей пар звеньев ОПЭ и ЛПЭ, образовавших солевые связи (гидрофобные блоки), и однотяжных гидрофильных блоков, представляющих собой последовательности ионизованных групп ЛПЭ, не участвующих в образовании солевых связей с ОПЭ. Значительное различие в средстве гидрофильных и гидрофобных блоков к растворителю, представляющему собой водный раствор низкомолекулярного электролита (NaCl или NaBr), приводит к внутримолекулярной сегрегации блоков в частице ПЭК. Такая частица имеет ядро, состоящее из макромолекул ОПЭ, образовавших солевые связи с участками макромолекул ЛПЭ; ионизованные группы ЛПЭ, включенные в ПЭК в избытке, составляют протяженные последовательности (петли), находящиеся на периферии частицы и обеспечивающие ее растворимость. Изменение гидрофильно-гидрофобного баланса в частице ПЭК, т. е. изменение соотношения между числом звеньев ЛПЭ, входящих в состав гидрофильных и гидрофобных блоков, может приводить не только к внутримолекулярной сегрегации блоков, сопровождающейся компактизацией частиц, но и к появлению межмолекулярно ассоциированных частиц ПЭК.

Цель данной работы — исследование процессов ассоциации — диссоциации в растворах нестехиометрических ПЭК, а также изучение строения ас-

социированных ПЭК. В данной статье рассматриваются только ПЭК, для которых степень полимеризации ЛПЭ существенно больше степени полимеризации ОПЭ. Концентрация низкомолекулярного электролита (NaCl или NaBr) в растворах ПЭК не менее 10^{-2} моль/л.

Поли- NN' -диметиламиноэтилметакрилат (ПДМАЭМА) и полиакриловую кислоту (ПАК) получали радикальной полимеризацией по методикам, изложенным в работе [2]. Синтезы полифосфата натрия (ПФ) и 5,6-ионенбромида (ионен) подробно описаны в работах [3, 4]. В работе использовали поли- N -этил-4-винилпиридинийбромид (ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$), полученный алкилированием поли-4-винилпиридина (степень алкилирования 95%). Синтез поли-4-винилпиридина описан в работах [5, 6]. Полиметакриловая кислота (ПМАК) получена радикальной полимеризацией [6].

Изучение растворов полиэлектролитных комплексов проводили методом светорассеяния, как подробно описано в работе [2].

Растворы нестехиометрических водорастворимых ПЭК исследовали методом светорассеяния, данные светорассеяния анализировали методом двойной экстраполяции. Во всех случаях диаграммы Зимма имеют вид, характерный для истинных растворов макромолекул. На рис. 1 в качестве примера представлена диаграмма Зимма для растворов поликомплекса ПДМАЭМА (ЛПЭ) – ПФ (ОПЭ), имеющего состав $\phi=0,56$. Состав ϕ определяется как отношение количества звеньев ОПЭ к количеству

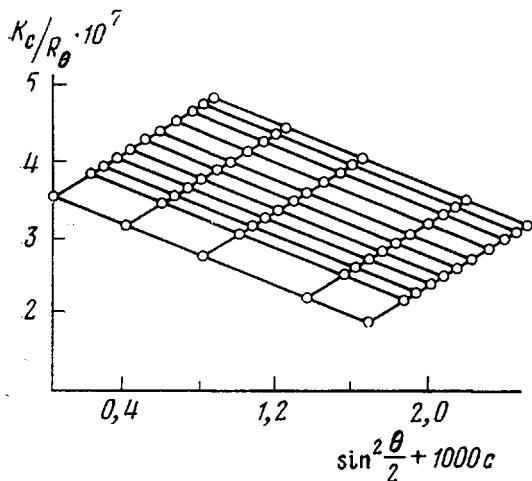


Рис. 1

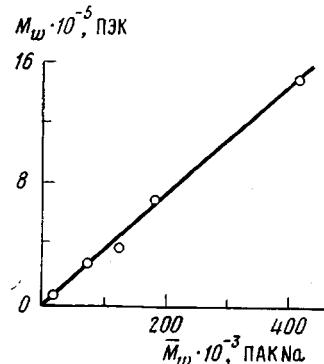


Рис. 2

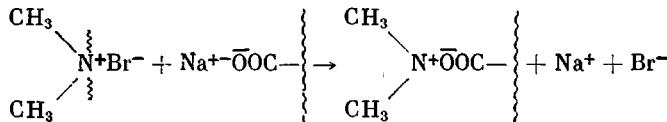
Рис. 1. Диаграмма Зимма для полиэлектролитного комплекса ПДМАЭМА – ПФ состава $\phi=0,56$. Средневесовая молекулярная масса ПДМАЭМА·HCl 63 000, ПФ-17 000; $I=0,01$ моль/л NaCl ; pH 4,0

Рис. 2. Зависимость молекулярной массы поликомплекса ПАК – ионен ($\phi=0,33$) от молекулярной массы ПАК Na. Средневесовая молекулярная масса ионена 14 000; $I=0,025$ моль/л NaBr ; pH 7,2

звеньев ЛПЭ, содержащихся в частицах ПЭК. Ранее было показано, что состав водорастворимых ПЭК совпадает с составом смеси полиэлектролитов, т. е. $\phi=[\text{ОПЭ}]:[\text{ЛПЭ}]$, где [ЛПЭ] и [ОПЭ] – осново-мольные концентрации лиофилизирующего и опорного полиэлектролитов в смеси. Из приведенной диаграммы видно, что средневесовая молекулярная масса частиц ПЭК существенно выше молекулярных масс исходных компонентов. Расчет показывает, что при $\phi=0,56$ частицы ПЭК включают четыре макромолекулы ПДМАЭМА. Следует отметить, что частицы ПЭК, состав которых $\phi \leq 0,5$, содержат одну макромолекулу ПДМАЭМА [1]. Таким образом, уже незначительные изменения соотношения звеньев ЛПЭ, включенных в гидрофильные и гидрофобные блоки, приводят к заметному изменению состояния ПЭК. Частицы водорастворимого ПЭК

состава $\phi=0,56$ можно представить как ассоциат четырех частиц ПЭК, каждая из которых включает одну макромолекулу ПДМАЭМА и соответствующее по осново-мольному составу число макромолекул ПФ. Следует отметить, что такая ассоциированная частица ПЭК устойчива в широком интервале концентраций, о чем свидетельствует вид графика двойной экстраполяции (рис. 1). Детальное исследование поликомплекса, имеющего состав $\phi=0,56$, затруднено в связи с ограниченной растворимостью этого ПЭК. Значительно большие возможности для исследования природы ассоциации представляет поликомплекс, образованный ПАК (ЛПЭ) и ионеном (ОПЭ). Это обусловлено тем, что растворы ассоциированных ПЭК устойчивы в широком интервале изменения состава ПЭК.

Рассмотрим вначале поведение системы ПАК — ионен, в которой роль ЛПЭ играет высокомолекулярный ПАКNa и состав которого фиксирован ($\phi=0,33$). Прежде всего обратимся к зависимости молекулярной массы ПЭК от молекулярной массы ПАКNa, которая представлена рис. 2. Как видно из рисунка, она линейна во всем исследованном интервале молекулярных масс ПАКNa. Это указывает на то, что строение частиц поликомплекса не претерпевает заметных изменений с ростом степени полимеризации полианиона ЛПЭ. Зная молекулярные массы обоих компонентов и частиц ПЭК, несложно рассчитать макромолекулярный состав частицы ПЭК. При расчете необходимо принимать во внимание, что образование каждой солевой связи между звеньями ионена и ПАКNa сопровождается выделением в раствор пары малых ионов.



При исследовании межмакромолекулярной реакции между полиакрилатом натрия и ионеном методом равновесного диализа было показано, что при pH 7–8 степень превращения в расчете на ОПЭ (ионен) превышает 80%. Данные о составе, выраженные в числах макромолекул обоих компонентов, включенных в частицу ПЭК, приведены в табл. 1.

Таблица 1

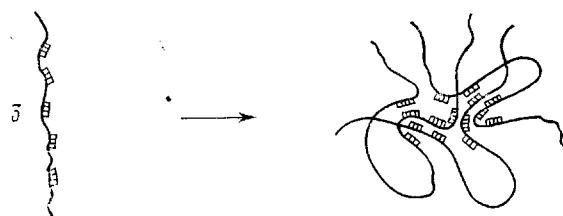
Влияние молекулярной массы ПАКNa на молекулярные характеристики поликомплекса ПАК — ионен состава $\phi=0,33$
(Средневесовая молекулярная масса ионена 14 000, pH 7,2; $I=0,025$ моль/л NaBr)

$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	Количество макромолекул в частице ПЭК			$(\bar{R}_g^2)^{1/2}$	$A_2 \cdot 10^3$
	ПАКNa	ПЭК	ПАК		
0,14	0,50	3	2	—	2,0
0,75	2,80	3	12	290	1,8
1,20	3,80	3	16	300	1,9
1,80	6,90	3	30	400	1,9
4,10	15,00	3	64	720	1,9

Как видно из таблицы, в состав частицы ПЭК независимо от молекулярной массы полианиона входят три макромолекулы ЛПЭ, а число макромолекул ОПЭ соответственно возрастает с ростом степени полимеризации ПАКNa.

Частицу нестехиометричного ПЭК следует рассматривать как ассоциат, образованный из трех частиц ПЭК, каждая из которых включает одну макромолекулу ПАКNa. Такие нестехиометрические ПЭК подробно

описаны в предыдущей работе [1]. Схематически образование ассоциированной частицы ПЭК можно представить следующим образом:



Если рассматривать нестехиометрические ПЭК как новые полимерные соединения, строение которых в какой-то мере аналогично строению блок-сополимеров, то явление ассоциации в растворах таких ПЭК можно уподобить процессам мицеллообразования в растворах блок-сополимеров в селективных растворителях [7]. При этом, так же как и в случае образования полимолекулярных мицелл в растворах блок-сополимеров, степень ассоциации нестехиометрических ПЭК мало чувствительна к изменению молекулярной массы ЛПЭ при заданном составе ПЭК. Степень ассоциации определяется главным образом соотношением гидрофильных и гидрофобных блоков, которое может быть выражено в терминах состава частиц ПЭК. В табл. 2 и 3 приведены результаты исследования растворов

Таблица 2

Влияние состава поликомплекса ПАК – ионен на его молекулярные характеристики
(Средневесовая молекулярная масса ПАК_{Na} 120 000, ионена – 14 000; pH 7,2; I=0,025 моль/л NaBr)

Φ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	Количество макромолекул в частице ПЭК		$A_2 \cdot 10^3$
		ПАК	ионена	
0,33	3,80	3	16	1,9
0,2	2,60	2	8	3,8
0,13	1,80	1	4	7,4
0,1	1,80	1	3	10,3
0,07	1,80	1	2	11,8

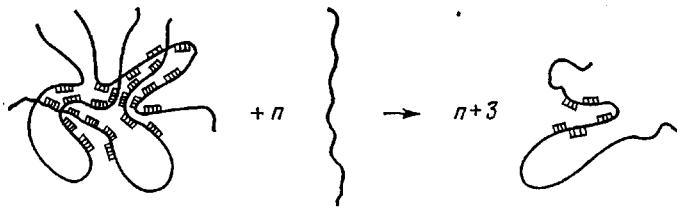
Таблица 3

Влияние состава поликомплекса ПАК – ПДМАЭМА на его молекулярные характеристики
(Средневесовая молекулярная масса ПАК_{Na} 410 000, ПДМАЭМА·HCl – 164 000; pH 8,2; I=0,03 моль/л NaCl)

Φ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	Количество макромолекул в частице ПЭК		$A_2 \cdot 10^3$
		ПАК	ПДМАЭМА	
0,33	4,80	2	3	1,8
0,2	2,90	1	1	4,1

нестехиометрических ПЭК, образованных ПАК_{Na} и ионеном, ПАК_{Na} и ПДМАЭМА различного состава. Как видно из таблиц, увеличение содержания ПАК_{Na} – лиофилизирующего полиэлектролита в поликомплексе – приводит к диссоциации его частиц, что следует из уменьшения молекулярной массы ПЭК при увеличении содержания ЛПЭ в его частицах. Изменение состава ПЭК достигается введением в раствор ПЭК ($\Phi=0,33$) различных количеств ПАК_{Na}. При этом, как следует из данных скоростной седиментации, при $\Phi \geq 0,07$ состав ПЭК совпадает с составом смеси

полиэлектролитов. Из таблиц видно, что при $\phi \leq 0,13$ для ПЭК, образованных ПАКNa и ионеном, и при $\phi \leq 0,2$ для ПЭК, образованных ПАКNa и ПДМАЭМА, в состав ПЭК входит только одна макромолекула ЛПЭ – ПАКNa. Схематическое изменение состояния частиц ПЭК при изменении их состава можно представить следующим образом:



Диссоциация ПЭК сопровождается значительным увеличением вторых виритальных коэффициентов их растворов, что является естественным следствием гидрофилизации частиц ПЭК при изменении их состава.

Таблица 4

Влияние молекулярной массы ПВП- C_2H_5Br на молекулярные характеристики полиэлектролита ПМАК – ПВП- C_2H_5Br состава $\phi=0,25$
(Средневесовая молекулярная масса ПМАК 263 000; pH 7,5; $I=0,1$ моль/л NaBr)

$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	ПЭК	Количество макромолекул в частице ПЭК		$A_2 \cdot 10^3$
		ПМАК	ПВП- C_2H_5Br	
1,11	11,52	3	4	0,3
1,54	11,40	3	2	0,4
3,90	11,74	3	1	0,8

Таблица 5

Влияние состава поликомплекса ПМАК – ПВП- C_2H_5Br на его молекулярные характеристики
(Средневесовая молекулярная масса ПВП- C_2H_5Br 260 000, ПМАК – 263 000 моль/л; pH 7,5; $I=0,1$ NaBr)

Φ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	Количество макромолекул в частице ПЭК		$A_2 \cdot 10^3$
		ПМАК	ПВП- C_2H_5Br	
0,4	10,26	3	16	0,3
0,25	6,40	2	8	0,4
0,13	7,00	2	11	0,6
0,1	3,60	1	5	–

Таблица 6

Влияние природы катиона на молекулярные характеристики поликомплекса ПАК – ионен состава $\phi=0,33$
(Средневесовая молекулярная масса ПАКNa 120 000, ионена – 14 000; pH 8,0; $I=0,025$ моль/л соли)

Соль	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ ПЭК ₁	Количество макромолекул в частице ПЭК		
		ПАК	ионена	
NaCl	4,00	3	18	
KCl	2,25	2	12	

Аналогичным образом ведут себя нестехиометрические ПЭК, образованные натриевой солью полиметакриловой кислоты (ПМАКNa) — ЛПЭ, и ПВП- C_2H_5Br — ОПЭ. Из табл. 4, в которой приведены характеристики таких ПЭК состава $\phi=0,25$, следует, что в состав частицы поликомплекса включены три макромолекулы лиофилизирующего полиэлектролита и соответствующее число макромолекул ПВП- C_2H_5Br , которое определяется степенью их полимеризации. Видно, что изменение степени полимеризации ОПЭ при неизменной степени полимеризации ЛПЭ, если последняя значительно превышает первую, не приводит к изменению степени ассоциации ПЭК. Из табл. 5 видно также, что ПЭК, образованный ПМАКNa и ПВП- C_2H_5Br , ведет себя аналогично рассмотренному выше ПЭК, образованному ПАКNa и ионеном: обогащение поликомплекса лиофилизирующим полиэлектролитом приводит к диссоциации его частиц и при $\phi \leq 0,1$ частица ПЭК содержит одну макромолекулу ЛПЭ ПМАКNa.

Изменение степени агрегации частиц нестехиометрических ПЭК можно осуществить, изменения состояние ионизации гидрофильных блоков. Так, уменьшение степени диссоциации свободных карбоксильных групп цепочки лиофилизирующего полиэлектролита приводит к прогрессивной ассоциации и выпадению ПЭК из раствора. Как правило, нестехиометрические ПЭК, в которые в качестве ЛПЭ включены полимерные карбоновые кислоты, растворяются при $pH > 7$. Степень агрегации изменяется и при замене противоиона лиофилизирующего полиэлектролита. Это иллюстрирует табл. 6, в которой приведены характеристики ПЭК, образованного ПАК и ионеном состава $\phi=0,33$ в присутствии 0,025 моль/л NaCl и KCl. Видно, что при замене противоиона Na^+ на противоион K^+ , который слабее связывается COO^- группой цепочки ПАК [8], происходит диссоциация частиц ПЭК.

Таким образом, из совокупности приведенных данных следует, что возникновение ассоциированных частиц нестехиометрических ПЭК является общим свойством этих макромолекулярных соединений. Явление ассоциации наблюдается как в ПЭК, где ЛПЭ является полианионом, так и в ПЭК, в которых ЛПЭ — поликатион. Очевидно, что степень агрегации частиц таких ПЭК определяется при прочих равных условиях природой полиэлектролитов, образующих поликомплекс. Это можно видеть из сравнения табл. 1, 3, 6. Контролировать ассоциацию можно, например, изменения состав ПЭК и эффективный заряд цепочки лиофилизирующего полиэлектролита.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. O. A. Харенко, А. В. Харенко, В. А. Касаин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A21, 2326, 1979.
2. O. A. Харенко, А. В. Харенко, Р. И. Калюжная, В. А. Изумрудов, В. А. Касаин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A21, 2319, 1979.
3. А. В. Харенко, Е. А. Старикова, В. В. Луценко, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A18, 1604, 1976.
4. Ж. Г. Гуляева, О. А. Полетаева, А. А. Калачев, В. А. Касаин, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A18, 2800, 1976.
5. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
6. В. А. Изумрудов, В. А. Касаин, Л. Н. Ермакова, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A20, 400, 1978.
7. Z. Tuzar, P. Kratochvil, Advances, Coll. Interf. Sci., 6, 201, 1976.
8. H. P. Strauss, J. P. Leung, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1476, 1965.

ASSOCIATION AND DISSOCIATION PROCESSES IN SOLUTIONS
OF NONSTOICHIOMETRIC POLYELECTROLYTE COMPLEXES

*Kharenko O. A., Izumrudov V. A., Kharenko A. V., Kasatkin V. A.,
Zezin A. B., Kabanov V. A.*

S u m m a r y

Processes of association and dissociation in solutions of nonstoichiometric water-soluble polycomplexes have been studied. It was shown that a formation of associated particles in such polycomplexes solutions is a general property of these macromolecular compounds independently on the nature of the polyelectrolyte being in polycomplex in excess. The association of the particles of nonstoichiometric polycomplexes is due to the intermolecular segregation of hydrophobic blocks consisting of twofold sequences of pairs of polyelectrolyte units forming the salt bonds. The degree of the association of nonstoichiometric polycomplexes is determined by the ratio of hydrophobic and hydrophilic sequences of ionized groups of the polyelectrolyte being in the polycomplex in excess and forming no salt bonds and by the state of hydrophilic blocks determined by the interaction of ionized groups being in the polycomplex in excess with low-molecular counterions.
