

УДК 541(64+183.12)

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА
С ПОЛИФЕНОЛАМИ

*Бублевский И. М., Белых С. И., Давыдов А. Б.,
Липович Л. М., Мехузла Н. А., Смирнова Е. А.*

Показано, что комплексообразование сетчатых сополимеров N-вивинилпирролидона с олигомерными продуктами конденсации фенола и формальдегида протекает по механизму полимер-полимерного кооперативного взаимодействия за счет образования водородных связей между карбонильной группой пирролидоновых звеньев и гидроксильными группами полифенола. Устойчивость комплекса находится в экстремальной зависимости от молекулярной массы полифенола, что определяется соизмеримостью длины макромолекулы полифенола и размером сорбирующей ячейки, ограниченной длиной межузлового расстояния цепи поливинилпирролидона и длиной смещающего мостика. Скорость комплексообразования увеличивается с повышением температуры и с уменьшением размера частиц сорбента, а константа равновесия уменьшается с повышением температуры процесса, уменьшением величины pH среды и не зависит от размера частиц сополимера.

Известно, что в результате взаимодействия между комплементарными макромолекулами возможно образование в растворе полимер-полимерных комплексов, в частности за счет водородных связей [1-3]. В настоящее время достаточно подробно изучено образование комплексов поли-N-вивинилпирролидона, например, с фенолами и полифенолами растительного происхождения и лекарственными препаратами [3].

В то же время в литературе практически отсутствуют работы, посвященные изучению закономерностей протекания процессов взаимодействия сетчатых сополимеров N-вивинилпирролидона (ВП) с протонодонорными агентами в гетерофазных условиях.

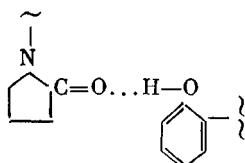
Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей взаимодействия сетчатых сополимеров на основе ВП и диметакрилатов гликолов: диметакрилатов-этиленгликоля (ДМЭГ) и -триэтиленгликоля (ТГМ-3) с полифенолами (ПФ) и установления ряда факторов, определяющих степень завершенности протекающих процессов (в качестве ПФ были выбраны олигомерные продукты конденсации фенола и формальдегида с различными молекулярными массами).

ПФ получали по методике [4] при мольном соотношении фенол : формальдегид 1 : 1,2 ($M=450$). Фракционирование проводили в системе ацетон – петролейный эфир. Молекулярные массы фракций, определенные методом обратной эбулиоскопии, составляли 430, 550, 750, 980, 1180.

Сополимеры ВП с диметакрилатами гликолов, гексаметиленбисмалеимидом получали суспензионным методом в водном растворе сернокислого натрия в присутствии инициатора 4,4-азо-бис-(4-цианпентановой кислоты) по методике [5]. Содержание азота в сополимерах находилось в пределах 4,8–4,0 вес. %. Сополимеры ВП с винилка-пролактамом и акриламидом получали аналогичным методом, путем частичной замены (до 30 мол. %) ВП в исходной смеси мономеров.

Процесс комплексообразования контролировали по изменению остаточной концентрации ПФ в водно-спиртовом растворе (1 : 1 по объему) после контакта с сополимером. Концентрацию ПФ определяли по величине оптической плотности в области $\lambda_{\text{макс}}=270 \text{ нм}$.

При оценке характера взаимодействия ПВП с ПФ исходят из общепринятых положений о возможности образования комплекса между амидными группами и донором протона за счет водородной связи. Так как в исследованиях использовался сетчатый нерастворимый полимер, то для подтверждения возможности реализации механизма в гетерофазных условиях был использован метод ИК-спектроскопии. Для создания достаточно высоких концентраций комплекса хемосорбцию проводили в условиях предельного насыщения сетчатого полимера полифенолом (концентрация 2%) с последующим отмытием сополимера от избытка ПФ спиртом или ацетоном. Сопоставление ИК-спектров (рис. 1) позволяет сделать вывод о существовании водородных связей между карбонилом винилпирролидона и ОН-группой ПФ по следующей схеме:



В пользу этого свидетельствует появление наряду с полосой поглощения в области 1680 см^{-1} , характерной для поглощения карбонильной группы амидной связи в исходном сополимере, полосы поглощения (плеча) в области $1740-1750 \text{ см}^{-1}$. Аналогичная полоса поглощения появляется и в нерастворимом в H_2O комплексе линейного поливинилпирролидона с фенолом (кривая 3). Ранее наблюдаемое явление было интерпретировано как полоса поглощения амидной карбонильной группы, связанной водородной связью [6]. Таким образом, в этих условиях между сетчатой структурой сорбента и находящимся в растворе олигомерным ПФ образуются водородные связи, которые сохраняются при удалении раствора полифенола и высушивании сополимера.

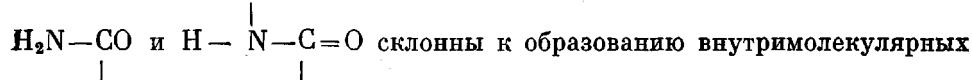
Наблюдаемое в ИК-спектрах наличие двух полос поглощения для карбонильной группы амидной связи (свободной и связанной водородной связью) согласуется с общими представлениями о морфологии поликомплексов, согласно которым участки цепей, связанные кооперативно друг с другом, существуют со свободными участками [7].

Форма изотермы адсорбции (рис. 2) сополимером ВП с ДМЭГ, снятая при $20 \pm 0,5^\circ$ и концентрации сорбента 0,8 вес.%, может быть связана с простым образованием монослоя [8]. Поскольку при хемосорбции образуется только монослой, полученная изотерма позволяет отнести характер изучаемого процесса связывания ПФ сетчатым полимером к химической адсорбции.

Процесс сорбции ПФ, вызванный образованием комплексов с водородной связью, занимает, по-видимому, промежуточное положение между физической и химической адсорбцией, так как осуществление комплексообразования в гетерофазных условиях способствует физической адсорбции.

Для оценки путей повышения эффективности взаимодействия полимеров с ПФ было изучено влияние структуры сополимера на скорость и глубину конверсии связывания ПФ. С этой целью синтезированы сополимеры ВП с винилкапролактамом и ДМЭГ, а также ВП с акриламидом и ДМЭГ. Для уменьшения содержания доли спивающего агента, не имеющего активных центров, были получены сетчатые сополимеры ВП с акриламидом, олигоэфиуретанами и гексаметиленбисмалеимидом.

Изменение основности азота в макромолекуле сорбента при частичной замене пирролидоновых звеньев приводит к уменьшению скорости образования и равновесной концентрации комплекса (рис. 3). Кроме того, это может быть связано с тем, что полимеры, содержащие группы



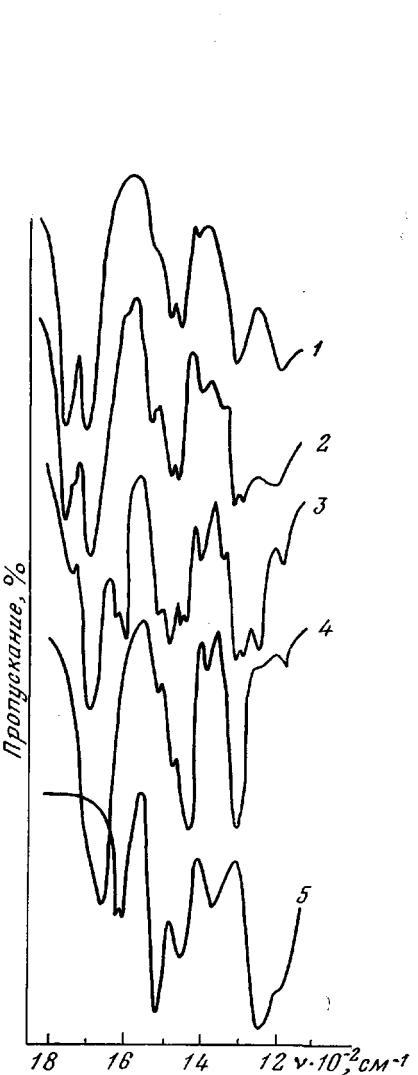


Рис. 1

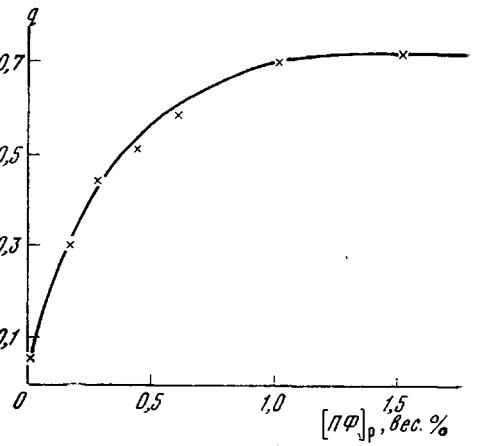


Рис. 2

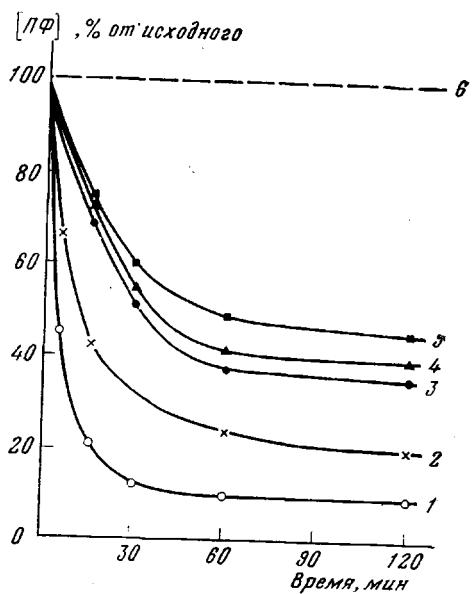


Рис. 3

Рис. 1. ИК-спектры:

1 — сополимер ВП и ТГМ-3; 2 — комплекс сополимера ВП и ТГМ-3 с ПФ; 3 — комплекс поливинилпирролидона с ПФ; 4 — поливинилпирролидон; 5 — ПФ ($M=430$)

Рис. 2. Изотерма сорбции ПФ ($M=430$) из водно-спиртового раствора (1 : 1 по объему) сополимером ВП + ДМЭГ. Весовое соотношение сорбента и раствора 0,8 : 100; 20°; q — доля сорбированных полифенолов от исходного содержания

Рис. 3. Изменение исходной концентрации ПФ в водно-спиртовом растворе в процессе сорбции различными сополимерами:

1 — ВП + гексаметиленбисмалеимид; 2 — ВП + ДМЭГ; 3 — ВП + винилкапролактам + ДМЭГ; 4 — ВП + акриламид + ДМЭГ; 5 — ПА-66; 6 — спиртный поликариламид. Здесь и на рис. 4, 5, 7 весовое соотношение сорбента и раствора 0,8 : 100; $[\Pi\Phi]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ вес.%; 20°

водородных связей и снижению способности к межмолекулярному взаимодействию. Этим объясняется, видимо, и недостаточно высокая активность сополимеров ВП и олигоэфируретанов.

Уменьшение констант равновесия комплексообразования и скорости образования комплекса в определенной степени можно объяснить также различием в гидрофильности и плотности упаковки полимеров.

Очевидно, что содержащий более 50% кристаллической фазы полiamид-66 (ПА-66) имеет меньшую доступность и, следовательно, меньшую

способность к комплексообразованию, чем полностью аморфный сополимер ВП с винилкапролактомом и акриламидом.

Интересные результаты получены при использовании в качестве связывающих агентов веществ, содержащих в своей структуре активные группы $>N-C=O$. Как видно из рис. 3, сетчатый сополимер ВП с тексаметиленбисмалеимидом обладает исключительно высокой сорбционной способностью и извлекает из раствора выше 90% ПФ, что, несомненно, связано с увеличением числа центров взаимодействия.

Учитывая многообразие форм физиологически активных ПФ, прежде всего целесообразно обеспечить связывание наиболее лабильных форм. С этой целью были изучены закономерности взаимодействия сополимеров с мономерными и полимерными протонодонорными агентами различного строения.

**Оценка способности ряда фенолов к комплексообразованию с ПВП ($M = 11\,000$)
в смесях вода – этанол**

Фенол	Минимальная концентрация фенолов (%), при которой образуются нерастворимые комплексы с ПВП (концентрация 0,6%) в смесях вода – этанол при объемных соотношениях					
	100:0	92:8	85:15	80:20	70:30	60:40
	0,85	0,97	1,00	1,10	1,85	3,47
	0,61	1,14	1,45	1,33	2,20	5,33
	1,22	2,0	2,35	2,50	4,80	9,09

Примечание. Комплекс ПФ в ПВП в 50%-ном водном растворе этанола образуется при концентрации ПФ = $3 \cdot 10^{-2}$ вес. %.

Известно образование в воде нерастворимых комплексов ПВП с фенолами [3]. Учитывая обратимый характер образования таких комплексов, зависимость их устойчивости для ряда фенолов (фенол, гидрохинон, пиругалол) определяли по величине минимальной концентрации фенола, при которой наблюдается образование осадка.

Анализируя условия образования комплексов растворимого ПВП и мономерных фенолов (таблица), можно сделать следующие выводы: 1) образование комплекса происходит при значительных концентрациях фенолов (на два порядка больших концентраций ПФ); 2) в комплексообразовании участвует только одна OH-группа фенола одного бензольного кольца (иначе бы устойчивость комплекса повышалась при увеличении числа гидроксильных групп).

Эти выводы хорошо согласуются с данными работы [9], где изучали сорбцию одно- и двухосновных карбоновых кислот на найлоне.

Обнаруженное уже при очень малых концентрациях образование устойчивых комплексов ПФ с сополимером и отсутствие взаимодействия с мономерными фенолами при таких же (и даже больших) концентрациях доказывает, что процесс связывания отдельных олигомерных молекул ПФ и в модельных и в биологических средах осуществляется как полимер-полимерное кооперативное взаимодействие. При использовании сетчатого сополимера образование комплекса в исследуемом интервале концентраций имеет место уже при степени конденсации олигомерного ПФ, равной двум.

Это связано, по-видимому, с увеличением устойчивости комплекса за счет гетерофазных условий протекания процесса.

Зависимость равновесной степени сорбции линейных ПФ от величины их ММ носит экстремальный характер (рис. 4). Расположение максимума зависит от структуры полимерной молекулы, в частности от длины спишающего мостика. Об этом свидетельствует тот факт, что для сополимера ВП + ДМЭГ максимальная сорбция имеет место при степени поликонденсации, равной 7, а для сополимера ВП + ДМЭГ + ТГМ-3 сдвигается в сторону значений степени поликонденсации, равной 9–10. Таким образом, на полимер-полимерное взаимодействие в данных условиях оказывает влияние не только длина межузлового расстояния, но и суммарный размер сорбирующей ячейки, ограниченной

Рис. 4. Влияние молекулярной массы ПФ на способность его к комплексообразованию с сополимерами ВП+ДМЭГ (1, 4), ВП+ДМЭГ+ТГМ-3 (2, 3). Время, мин.: 1, 2 – 30; 3, 4 – 10

Рис. 5. Влияние размера частиц сополимера ВП+ДМЭГ на сорбцию ПФ: 1 – $d < 0,1$; 2 – $0,12 < d < 0,3$; 3 – $0,3 < d < 0,7$; 4 – $d > 0,7$ мкм

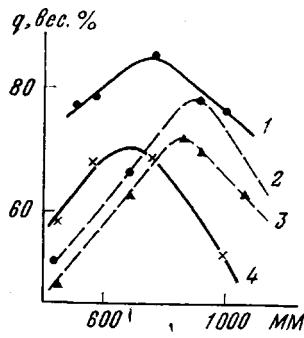


Рис. 4

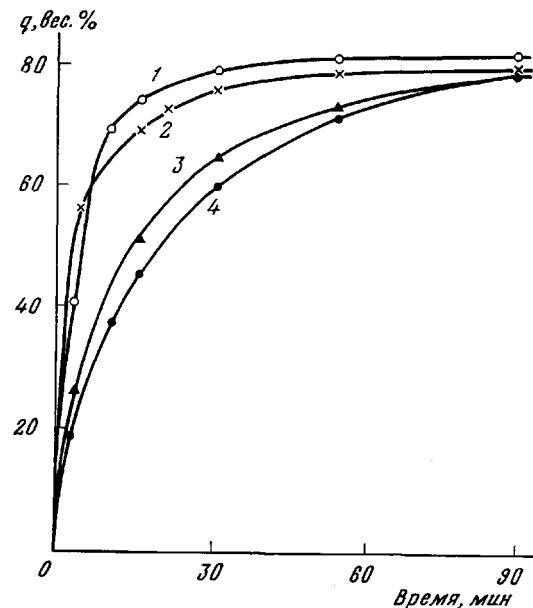


Рис. 5

межузловым расстоянием и длиной спишающей цепи. Этот факт позволяет направленно регулировать размер сорбирующей ячейки с целью избирательной сорбции ПФ различных молекулярных масс.

Необходимо отметить, что положение максимума сорбции во времени несколько смещается в сторону больших ММ. Это свидетельствует о влиянии на процесс как скорости диффузии молекул ПФ к активным центрам, так и устойчивости образующегося комплекса. По-видимому, на начальных стадиях процесса наиболее интенсивно сорбируются ПФ с меньшим размером макромолекул за счет более быстрой диффузии. При достижении равновесия максимум смещается в сторону больших ММ. В этом случае сорбция ПФ может достигать 90%. При дальнейшем увеличении ММ (степень поликонденсации > 10) размер макромолекул ПФ становится больше размера сорбирующей ячейки, что приводит к уменьшению константы устойчивости. При степенях поликонденсации > 20 , когда длина макромолекулы становится значительно больше размеров межузлового расстояния, сорбция полностью прекращается. Учитывая вышесказанное, для сорбции ПФ широкого спектра молекулярных масс можно рекомендовать использование сополимеров на основе спишающих агентов, имеющих различную длину радикала между функциональными группами.

Представленная на рис. 5 кинетика сорбции ПФ сетчатым сополимером с различным размером частиц подтверждает правильность высказанного ранее положения о наличии двух кинетических областей взаимодействия. В начальной стадии скорость образования комплекса зависит от размера частиц. Однако в дальнейшем эта зависимость выравнивается и степень конверсии для всех ситовых фракций сорбента одинакова. Конечная сорбционная емкость определяется описанными ранее закономерностями и в целом зависит от завершенности хемосорбционного процесса.

При изменении исходной концентрации ПФ в интервале от $6 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-1}$ вес.% степень конверсии не изменяется и составляет 65–70%. По-видимому, в этих условиях устойчивость комплекса определяется лишь величиной молекулярной массы ПФ. При равных или избыточных исход-

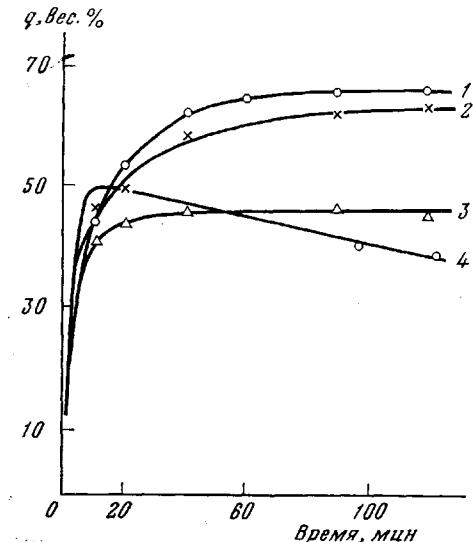


Рис. 6

Рис. 6. Сорбция ПФ сополимером ВП+ДМЭГ при температуре 20 (1), 50 (2), 70 (3), 90° (4). Весовое соотношение сорбента и раствора 0,8 : 100; $[ПФ]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ вес.%

Рис. 7. Влияние величины pH раствора на сорбцию ПФ сополимером ВП+ДМЭГ. Время сорбции 2 часа

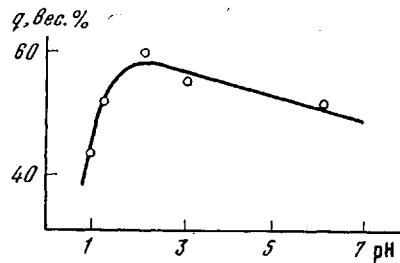


Рис. 7

ных концентрациях ПФ в растворе суммарное количество ПФ, вступивших во взаимодействие, достигает 0,385 молей на 1 г полимера, что сопоставимо с мольным содержанием винилпирролидоновых звеньев в сополимере, установленным по содержанию азота.

Как и следовало ожидать, при повышении температуры комплекс, стабилизированный только водородными связями, разрушается. Скорость комплексообразования при этом растет, а общее количество связанных полифенолов уменьшается (рис. 6). Более того, при температуре 90° и определенной степени завершенности процесса наблюдается сдвиг равновесия в сторону образования исходных компонентов.

Изучение степени набухания сополимера как фактора, влияющего на эффективность сорбции, позволило установить, что при значениях pH, близких к нейтральным, а также в щелочных средах набухаемость сополимера снижается. В области $pH < 7$ изменение набухаемости носит экстремальный характер. Можно было ожидать такую же зависимость и для сорбционных процессов. Правда, следует учитывать также и то, что донорные свойства полифенолов должны усиливаться с уменьшением pH среды. Однако это изменение происходит при увеличении концентрации более активного, чем ПФ донора, протонов.

Следовательно, часть активных центров сополимера будет взаимодействовать с этим агентом. Ранее описывалась возможность протонирования атома кислорода карбонильной группы ВП в среде карбоновых кислот [10]. Скорость и эффективность этого процесса безусловно должна сказываться на глубине конверсии комплексообразования молекул ПФ.

На рис. 7 видно, что зависимость изменения сорбции ПФ от pH среды (pH изменяли введением Cl_3CCOOH) имеет выраженный экстремальный характер. Однако в интервале значений pH от 3 до 5 сорбционная способность остается постоянной, что очень важно с практической точки зрения, ибо указанный класс сорбентов нашел применение для стабилизации пищевых жидкостей растительного происхождения.

Всесоюзный научно-исследовательский
и испытательный институт
медицинской техники

Поступила в редакцию
22 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Takeo, K. Abe, K. Honda, E. Tsuchida, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1505, 1975.
2. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 941, 1972.
3. Ф. П. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его производных, «Наука», 1970, стр. 5.
4. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
5. И. М. Бублевский, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978, стр. 43.
6. А. А. Литманович, Л. А. Казарин, И. М. Паписов, Высокомолек. соед., B18, 681, 1976.
7. 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.
8. Б. Треннел, Хемосорбция, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 5.
9. D. Cole, J. Howard, J. Polymer. Sci., 10, A-2, 933, 1972.
10. P. H. Mennet, T. O. Nabayama, Amer. J. Enol. and Vitic., 1970, 21, 162.

THE COMPLEX FORMATION REGULARITY OF N-VINYLPYRROLIDONE NETWORK COPOLYMERS WITH POLYPHENOLS

Bublevskii I. M., Beluikh S. I., Davydov A. B., Lipovitch L. M.,
Mekhuzla N. A., Smirnova E. A.

Summary

It is shown that the complex formation of N-vinylpyrrolidone network copolymers with oligomeric condensation products of phenol and formaldehyde proceeds according to the mechanism of polymer-polymeric cooperative interaction due to the formation of hydrogenic bonds between carbonylic group of pyrrolidonic units and hydroxylic polyphenol groups. The stability of the complex has an extremum dependence upon the polyphenol molecular mass that is determined with the commensurability of macromolecule length and the measure of sorbing cell, with the restricted length of distance between knots within polyvinylpyrrolidone chain and with the length of crosslinking bridge. The formation rate increases with the temperature rise and with the decrease of sorbent particles measure, and the equilibrium constants decreases with the temperature rise of the process, with decrease of medium pH and it has no dependence upon the copolymers particles scale.