

УДК 541(64+49)

**ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ПО СОСТАВУ***Литманович А. А., Написов И. М., Кабанов В. А.*

Исследовано избирательное взаимодействие поли-N-винилпирролидона со смесями полиметакриловой кислоты и сополимеров акриловой и метакриловой кислот разного состава в разбавленных водных растворах. Показано, что в поликомплекс преимущественно связывается полиметакриловая кислота, причем эффективность отбора растет с увеличением содержания звеньев акриловой кислоты в сополимере. Показано, что при взаимодействии полиакриловой кислоты с сополимером 4-винилпиридинина и N-этил-4-винилпиридинийбромида в поликомплекс избирательно связываются макромолекулы сополимера, обогащенные неалкилированными звеньями. Это позволяет с высокой эффективностью фракционировать композиционно неоднородный сополимер по составу.

В работах [1, 2] было показано, что реакции образования интерполимерных комплексов (поликомплексов) в разбавленных растворах характеризуются весьма высокой избирательностью в отношении химического состава макромолекул взаимодействующих полимерных реагентов. Например, полиметакриловая кислота (**ПМАК**), добавленная в недостатке к смешанному раствору поли-N-винилпирролидона (**ПВПД**) и полиэтиленгликоля, избирательно связывает **ПВПД**, хотя с каждым из этих компонентов в отдельности в тех же условиях **ПМАК** образует достаточно устойчивые поликомплексы [1]. Аналогично полиэтиленгликоль, добавленный к смешанному раствору **ПМАК** и полиакриловой кислоты (**ПАК**), с каждой из которых в отдельности он образует устойчивые поликомплексы, избирательно связывается с **ПМАК** [2].

Теоретические оценки позволяют ожидать избирательного связывания в поликомплексах сополимеров, различающихся по составу, при относительно больших длинах реагирующих цепей, если средняя свободная энергия связывания макромолекул в поликомплекс в расчете на моль звеньев хотя бы слабо зависит от состава сополимера [3].

В данной работе экспериментально изучено это явление на примере систем: **ПВПД** — смеси **ПМАК** и сополимеров **МАК** с **АК**, а также **ПАК** — сополимеры 4-винилпиридинина и 4-винил-N-этилпиридинийбромида различного состава. Образование устойчивых поликомплексов в условиях, аналогичных условиям наших экспериментов, между **ПВПД** и поликарбоновыми кислотами показано в работах [4, 5], а между **ПАК** и поли-4-винилпиридином (**ПВП**) и его частично кватернизованными производными — в работах [6, 7].

ПМАК и сополимеры **АК** с **МАК** получали радикальной полимеризацией в бензole с *азо-бис-изо-бутиронитрилом* в качестве инициатора; состав сополимеров определяли по данным элементного микроанализа, использовали образцы с содержанием звеньев **МАК** 80 (C-1), 48 (C-2) и 14 мол. % (C-3). Молекулярная масса **ПМАК**, определенная вискосиметрически в 0,0002 н. **HCl** [8], составила $2,5 \cdot 10^6$. **ПАК**, полученный радикальной полимеризацией в воде с перекисью водорода в качестве инициатора, диализовали и сушили лиофильно; молекулярная масса **ПАК** 10^6 (определенено вис-

козиметрически в 2 н. NaOH [9]). Образец ПВП (фракционированный дробным осаждением этилацетатом из метанола)* молекулярной массы $7 \cdot 10^4$ алкилировали бромистым этилом, очищенным на колонке с нейтральной окисью алюминия, в метаноле (55° , десятикратный мольный избыток этилбромида, 1 г ПВП в 5 мл метанола). Степень алкилирования ПВП определяли ИК- и УФ-спектроскопически по методикам работы [10].

Экспериментальная зависимость степени алкилирования ПВП от времени спрямляется в координатах квазипервого порядка (расходом этилбромида можно пренебречь), т. е. кинетические данные свидетельствуют об отсутствии эффекта соседних звеньев: $k_0 \approx k_1 \approx k_2$, где k_0 , k_1 и k_2 — константы скоростей алкилирования звеньев.

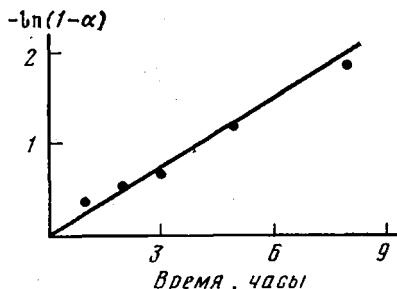


Рис. 1. Кинетические данные по квазипервого порядка квазипервого порядка. Метанол, 55° , мольные доли: ПВП — 0,042, этилбромида — 0,42

ПВП, расположенных между неалкилированными k_0 , алкилированным и неалкилированным k_1 и двумя алкилированными k_2 звеньями (рис. 1). Последнее указывает на достаточно широкое распределение макромолекул сополимера по составу с дис-

$$\text{персий } \delta = \left[\frac{\int_0^1 (\alpha - \bar{\alpha})^2 \varphi(\alpha) d\alpha}{\int_0^1 \varphi(\alpha) d\alpha} \right]^{1/2} = 0,021 \text{ [11]. ПВПД молекулярной массой } 4 \cdot 10^4$$

производства фирмы «Даиши» (Япония) использовали без дополнительной очистки. Люминесцентные антрилацилоксиметановые метки в количестве 1 на 2900 звеньев ПМАК вводили по методике работы [12]. Прибор и методика измерения поляризованной люминесценции в растворах описаны в работе [13].

Образец ПВП с $\bar{\alpha}=0,49$ (ПВП-ЭБ) исследовали на избирательное связывание с ПАК. При $\bar{\alpha}=0,49$ смешивали водные растворы ПВП-ЭБ и ПАК, концентрация ПВП-ЭБ $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л, мольные отношения ПАК : ПВП-ЭБ < 1 (полученные растворы смесей полимеров опалесцировали). Поликомплекс отделяли центрифугированием (ультрацентрифуга Spinco E, 30 000 об/мин, 2 часа) и анализировали состав фракций в супернатанте.

Удобным количественным методом, пригодным для изучения конкуренции ПМАК с сополимерами (МАК — АК) за связывание в поликомплекс с ПВПД, является метод поляризованной люминесценции. Связывание в растворе макромолекулы, меченной люминесцентной меткой, в поликомплекс, сопровождается уменьшением обратной величины поляризации люминесценции $1/p$ из-за затруднения внутримолекулярной подвижности макромолекул в поликомплексе [14]. Введение небольшого количества люминесцентных меток в высокомолекулярные ПМАК и ПАК не влияет на их способность к комплексообразованию [15]. Поэтому по величине $1/p$ раствора смеси меченого и немеченого полимеров в присутствии общего для них полимерного комплексообразователя можно найти относительные количества меченого и немеченого полимеров, вошедших в поликомплекс (при наличии соответствующей калибровки).

На рис. 2, а (кривая 1) приведена зависимость $1/p$ от количества ПВПД, введенного в раствор, содержащий эквимольную смесь ПМАК* и ПМАК (β равно отношению осново-мольной концентрации ПВПД и общей осново-мольной концентрации меченой и немеченой поликарбоновых

* Образец фракционированного ПВП любезно предоставлен А. А. Рахнянской.

кислот; последняя во всех экспериментах одинакова); звездочка обозначает, что данная ПМАК помечена люминесцентной меткой. Эта зависимость является калибровочной, так как из нее можно определить, какое значение $1/p$ соответствует степени связывания ПВПД, меченой полиметакриловой кислотой, $\dot{\gamma}^* = 0,5$, при данном значении $\bar{\beta}$; $\dot{\gamma}^*$ есть доля ПВПД,

связанного с ПМАК*, т. е. отношение количества ПВПД, связанного с ПМАК*, к общему количеству ПВПД, связанному с меченой и немеченой поликислотами.

На рис. 2, а представлены также зависимости $1/p$ от количества ПВПД, введенного в раствор, содержащий эквимольные смеси

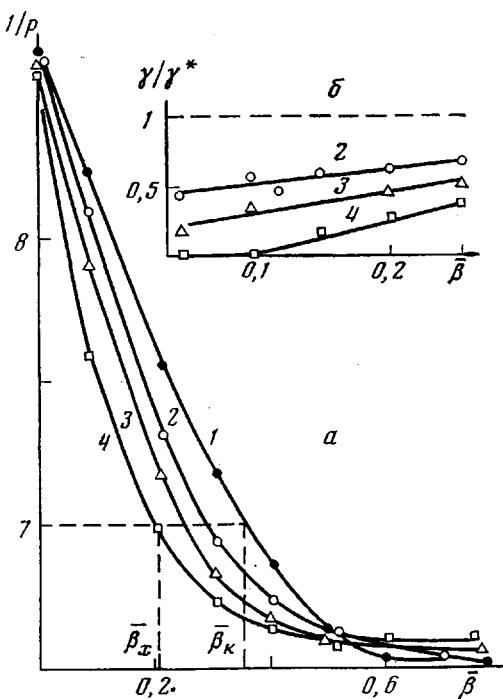


Рис. 2, а

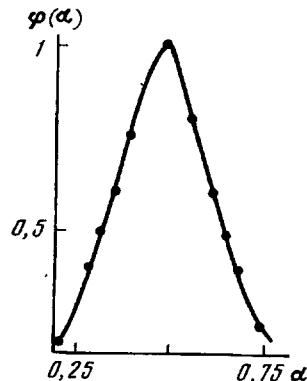


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости $1/p$ (а) и $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*$ (б) от количества ПВПД, добавленного к эквимольным смесям ПМАК* и ПМАК (1), ПМАК* и С-1 (2), ПМАК* и С-2 (3), ПМАК* и С-3 (4). Суммарная концентрация меченой и немеченой поликарбоновых кислот $1,16 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л

Рис. 3. Весовая функция распределения $\phi(\alpha)$ макромолекул ПВП-ЭБ по составу, построенная по данным таблицы. Масштаб по оси ординат дан в условных единицах

ПМАК*, с сополимерами С-1 (кривая 2), С-2 (кривая 3), С-3 (кривая 4).

Для любой точки каждой из этих кривых $\dot{\gamma}^*$ можно найти по уравнению $\dot{\gamma}^* = 0,5 \beta_h/\beta_x$; β_h и β_x определяются, как показано на рис. 2, а. Видно, что при одинаковых количествах введенного в раствор ПВПД величина $1/p$ уменьшается тем сильнее, чем больше звеньев АК содержит сополимер. Поскольку $1/p$ изменяется только за счет связывания в поликомплекс ПМАК*, этот факт означает, что при одной и той же концентрации звеньев ПМАК* и сополимера в растворе и при данном соотношении звеньев ПВПД и поликарбоновых кислот β чем больше содержание звеньев АК в сополимере, тем большая доля ПВПД связывается с ПМАК*. Иными словами, цепочки ПВПД избирательно связываются в поликомплекс с ПМАК* и тем лучше «узнают» ее макромолекулы в смесях с сополимером, чем больше макромолекулы этого сополимера отличаются по составу от макромолекул ПМАК.

Степень этого узнавания можно характеризовать величиной $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*$, где $\dot{\gamma}$ — доля ПВПД, связанного с немеченой поликарбоновой кислотой. Определить $\dot{\gamma}^*$ можно сопоставлением соответствующей кривой на рис. 2, а с калибровочной кривой 1; $\dot{\gamma}$ просто рассчитывается как $\dot{\gamma} = 1 - \dot{\gamma}^*$ (в усло-

виях наших экспериментов ПВПД всегда вводится в реакционную смесь в таком соотношении с поликарбоновыми кислотами, чтобы он был в недостатке, т. е. весь ПВПД связывается в поликомплекс). Зависимости величин $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*$ от β приведены на рис. 2, б. Следует отметить, что расчет $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*$ можно проводить до величин $\beta \leq 0,25$, так как изменение $1/p$ при дальнейшем увеличении степени связывания ПМАК* лежит в пределах ошибки метода поляризованной люминесценции.

Зависимость величины $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*$ от состава сополимера позволяет предположить, что при взаимодействии избытка композиционно неоднородного сополимера с высокомолекулярным комплексообразователем в поликомп-

**Состав супернатанта при различных количествах ПАК,
добавленных к раствору ПВП-ЭБ с $\alpha_0=0,49$**

[ПАК] : [ПВП-ЭБ] ₀	[ПВП-ЭБ] _p : : [ПВП-ЭБ] ₀	α_p	α_{PK}^*
0,2	0,81	0,56	0,22
0,4	0,58	0,63	0,29
0,5	0,47	0,66	0,32
0,6	0,41	0,69	0,36
0,75	0,26	0,75	0,40

* Вычислено.

лекс будут в первую очередь связываться фракции сополимера, обогащенные одним из компонентов, т. е. будет иметь место фракционирование сополимера по составу. Такая задача экспериментально решена нами на примере взаимодействия ПАК с избытком ПВП-ЭБ. Эта система очень удобна для количественного исследования, так как содержание кватернизованных звеньев в ПВП-ЭБ можно просто и достаточно точно определить методом УФ-спектроскопии.

Действительно, как видно из полученных данных, приведенных в таблице, в выбранных условиях эксперимента при добавлении к раствору композиционно неоднородного сополимера ПВП-ЭБ полиакриловой кислоты в количестве, недостаточном для полного связывания ПВП-ЭБ, в поликомплекс связываются и затем удаляются из раствора центрифугированием фракции ПВП-ЭБ, обогащенные неалкилированными звеньями (таблица, значения α_{PK}), а в растворе остаются фракции с более высокими средними степенями алкилирования (таблица, значения α_p).

На рис. 3 представлена весовая функция композиционной неоднородности $\phi(\alpha)$ ПВП-ЭБ, построенная по данным таблицы. Дисперсия найденного распределения макромолекул сополимера по составу составляет $\delta=0,0208$. Практическое совпадение значений дисперсии, полученных из кинетики кватернизации ($\delta=0,021$) и из данных по избирательному комплексообразованию свидетельствует о высокой эффективности фракционирования ПВП-ЭБ при его взаимодействии с ПАК.

Таким образом, избирательность межмакромолекулярных реакций действительно проявляется на уровне сополимеров, различающихся по составу, что качественно хорошо согласуется с выводами теории [3]. Очевидно, что данное свойство интерполимерных реакций может явиться основой для создания эффективного метода фракционирования композиционно неоднородных макромолекул по составу.

Авторы благодарят М. Г. Краковяка за синтез меченной люминесцентной меткой ПМАК и Е. В. Ануфриеву за помощь в проведении экспериментов методом поляризованной люминесценции и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Паписов, Ц. И. Недялкова, Н. К. Аврамчук, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 2003, 1973.
2. Ц. И. Недялкова, Кандидатская диссертация, МГУ, 1974.
3. И. М. Паписов, А. А. Литманович, Высокомолек. соед., A19, 716, 1977.
4. J. Neel, B. Sibille, Compt. rend., 250, 1270, 1960.
5. F. Boyer-Kawenoki, Compt. rend., C263, 278, 1966.
6. В. В. Луценко, А. Б. Зезин, А. Р. Рудман, Высокомолек. соед., B13, 396, 1971.
7. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. А. Изумрудов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A16, 600, 1974.
8. A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
9. C. Ruety, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 386, 1962.
10. Ю. Э. Кирш, С. Г. Стародубцев, Ю. Б. Гребенщиков, Г. И. Лихтенштейн, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 194, 1357, 1970.
11. O. V. Noah, A. D. Litmanovich, N. A. Plate, J. Polymer Sci., 12, A-2, 1711, 1974.
12. М. Г. Krakovsk, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A11, 2499, 1969.
13. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 554, 1962.
14. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Гоглиб, М. Г. Krakovsk, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
15. Е. В. Ануфриева, И. М. Паписов, В. Д. Паутов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 232, 1096, 1977.

SELECTIVITY OF FORMATION OF COMPLEXES BETWEEN MACROMOLECULES AND ITS USAGE FOR THE COMPOSITION FRACTIONATION OF COPOLYMERS

Litmanovich A. A., Papisov I. M., Kabanov V. A.

Summary

The selective interaction of poly-N-vinylpyrrolidone with mixtures of polymethacrylic acid and acrylic and methacrylic acids copolymers of various compositions in dilute aqueous solutions has been studied. The primary binding of polymethacrylic acid into the complex was shown. The selectivity efficiency is increased with increase of the content of acrylic acid in the copolymer. It was shown that the interaction of acrylic acid with copolymer of 4-vinylpyridine with N-ethyl-4-vinylpyridine bromide leads to the selective binding of macromolecules with higher content of non-alkylated units. This fact permits to fractionate the copolymers with compositional heterogeneity following their composition.
