

УДК 541.64:542.95

**РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ  
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

*Изумрудов В. А., Бронич Т. Е., Новикова М. Г.,  
Зезин А. Г., Кабанов В. А.*

Изучена реакция замещения в макромолекулярной системе, содержащей две разновидности полианионов: полиметакрилат натрия (А), полиэтилсульфонат натрия (В) и поликалионы поли-4-винил-N-этилпиридиний бромида (С). Реакцию осуществляли, вводя в водорастворимый нестехиометрический полизелектролитный комплекс (ПЭК) цепочки полимерного конкурента: ПЭК(АС)+В=ПЭК(ВС)+А (1). Показано, что реакция (1) в зависимости от условий ее проведения может протекать по двум различным механизмам: во-первых, через диссоциацию ПЭК(АС), выделение цепочек С в раствор и их связывание макромолекулами В в ПЭК(ВС), а во-вторых, путем электростатического взаимодействия цепочек В с ионогенными группами С, находящимися в дефектах (петлях) ПЭК(АС), образования смешанных тройных полизелектролитных комплексов и их последующей трансформации в ПЭК(ВС), происходящей вследствие разделения фаз растворов. Варьируя условия проведения реакции (1) (введение низкомолекулярного электролита, изменение длины цепочек полимерных реагентов и т. п.), можно эффективно контролировать направленность замещения по тому или иному пути. Показана общность характера рассматриваемых в работе процессов.

В настоящее время достаточно подробно изучены кооперативные реакции между химически комплементарными макромолекулами, а также строение и свойства продуктов таких реакций — полимер-полимерных комплексов. Исследования в этой новой области химии высокомолекулярных соединений интенсивно развиваются по различным направлениям. Перспективно изучение реакций в трех- и более компонентных макромолекулярных системах. Исследование таких реакций представляет особый интерес для понимания процессов, протекающих в биологических системах с участием природных полизелектролитов. Сравнительно недавно обнаружены и описаны реакции замещения в трехкомпонентных макромолекулярных системах, построенных из линейных цепей, образующих друг с другом водородные связи [1, 2]. Еще более подробно изучены реакции такого рода с участием белков, гепарина и синтетических поликалионов [3]. В связи с обнаружением в последнее время водорастворимых нестехиометрических полизелектролитных комплексов (ПЭК) [4, 5] открывается возможность исследования реакций различного типа, протекающих в водных растворах с участием трех и более линейных синтетических полизелектролитов. В данной работе изучена реакция замещения в системе, содержащей два полианиона различной химической природы и полимерного катиона, способного образовывать ПЭК с каждым из них.

Поли-4-винил-N-этилпиридиний бромид (ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br) получали полимеризацией эквивалентных количеств бромистого этила и 4-винилпиридина (4-ВП) в бензоле (ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-Б) и в метаноле (ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-М). Концентрация раствора мономера 1 моль/л. Предварительно C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br пропускали через колонку с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а 4-ВП дважды перегоняли под вакуумом. Полимеризацию проводили в ампулах под аргоном при 60° в течение 10 ч. Выпавший в процессе синтеза осадок ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-Б промывали эфирем и сушили в вакуумном экскаторе, а жидкий слой ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-М дважды переосаждали в эфир. Измеренная светорассеянием молекулярная масса образцов  $M_w$  ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-Б = 60 000,  $M_w$  ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-М = 8000,  $M_w$  остальных полизелектролитов изменили тем же методом. Степень алкилирования 4-ВП, рассчитанная из ИК-спектров, составляла 100%.

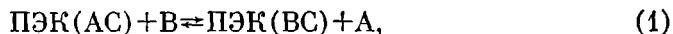
Синтез 5,6-ионенбромида (5,6-I) описан в работе [6]. Полиметакриловая кислота (ПМАК) ( $M_w=265\ 000$ ) получена радикальной полимеризацией [7]. В работе использовали дважды переосажденную в этанол натриевую соль полиэтиленсульфокислоты (ПЭСКNa) фирмы «Platz and Bayer» (США) ( $M_w=200\ 000$ ). Синтез натриевой соли полистиролсульфокислоты (ПССNa) ( $M_w=300\ 000$ ) описан в работе [8].

Методики изучения растворов поликомплексов методами турбидиметрического титрования и скоростной седиментации подробно описаны в работе [7], светорассеянием – в работе [5].

В данной работе рассмотрены реакции замещения, протекающие в трехкомпонентных макромолекулярных системах. Выбранные нами реакционные системы содержат две разновидности полимерных анионов – натриевую соль полиметакриловой кислоты (ПМАКNa) и натриевую соль полиэтиленсульфокислоты, а также полимерные катионы поли-4-винил-N-этилциридиний бромида. Оба полимерных аниона имеют высокую молекулярную массу, степени их полимеризации  $P$  близки друг к другу и составляют  $P_{\text{ПМАКNa}}=3000$ ,  $P_{\text{ПЭСКNa}}=1400$ . Это на 1–2 порядка выше степеней полимеризации поликатиона – ( $P_{\text{ПВПС}_2\text{H}_5\text{Br}}=40$ ). Поэтому в принятых нами ранее терминах, использованных при изучении нестехиометрических ПЭК, высокомолекулярные ПМАКNa и ПЭСКNa будем называть лиофилизирующими полизелектролитами (ЛПЭ), а сравнительно низкомолекулярный ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br – блокирующий полизелектролитом (БПЭ)<sup>1</sup> [5]. Реакцию замещения осуществляли, добавляя к раствору нестехиометрического ПЭК ПМАК – ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub> раствор, содержащий второй тип полимерных анионов – ПЭСКNa. В качестве исходного растворимого ПЭК выбирали нестехиометрические поликомплексы различного состава  $\phi$ . Состав поликомплексов выражали в виде отношения количества звеньев БПЭ к количеству звеньев ЛПЭ, включенных в частицы ПЭК:  $\phi=[\text{ПВПС}_2\text{H}_5]:[\text{ПМАК}]$ ;  $\phi$  всегда выбирали меньше 1, т. е. в частицу ПЭК всегда в избытке включен ЛПЭ. Последнее, как было показано ранее, – необходимое условие образования нестехиометрических водорастворимых ПЭК [9]. Исследованные нами ПЭК в условиях опытов оказались продуктами завершенных реакций, т. е. в их частичках практически все звенья БПЭ образовывали солевые связи с цепочкой ЛПЭ, это справедливо для нейтральных растворов рассматриваемых ПЭК, в которых и проводили опыты (рН 7,5). Свойства и строение нестехиометрических ПЭК подробно описаны в наших предыдущих публикациях [5, 10, 11], и здесь мы не будем на них подробно останавливаться.

В изученных ранее реакциях замещения в трехкомпонентных макромолекулярных системах, состоящих из реагирующих макромолекул, звенья которых связаны друг с другом водородными связями, рассматривали взаимодействие нерастворимых стехиометрических поликомплексов с макромолекулой-конкурентом, т. е. реакции, протекающие в гетерогенных системах [2, 12]. В данной работе изучены межмакромолекулярные реакции замещения с участием водорастворимых макромолекулярных реагентов.

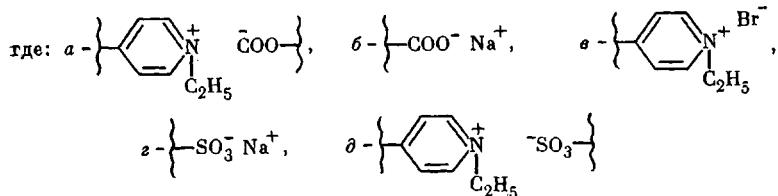
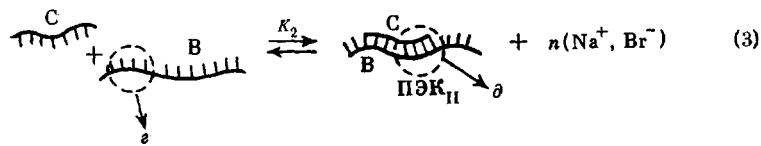
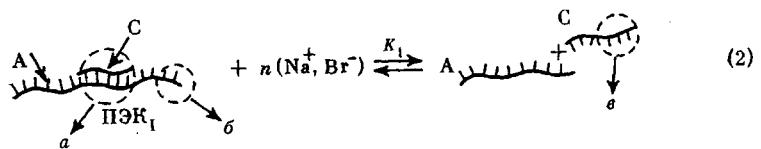
Формально рассматриваемые реакции можно изобразить так



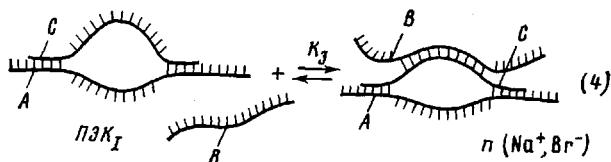
где А и В – различные ЛПЭ, а С – БПЭ.

На самом деле такая схема не отражает существа изучаемых процессов, и мы далее будем использовать схемы, отражающие полимерную природу реагентов. В принципе, замена контактов А–С на контакты В–С может осуществляться путем диссоциации исходного ПЭК, сопровождающейся выделением в раствор свободных коротких цепочек С (БПЭ), и возникновением нового соединения BC в результате связывания свободных цепочек С макромолекулами В. Этот вариант может быть представлен схемой последовательных реакций

<sup>1</sup> Ранее в наших работах [5–7, 9–11, 14], посвященных исследованию нестехиометрических ПЭК, вместо термина блокирующий полизелектролит использовали термин опорный полизелектролит.



Возможно замещение контактов А–С на В–С и без выделения в раствор свободных цепочек С. Альтернативный вариант предполагает наличие в исходном ПЭК(АС) дефектов – петель, в которых находятся разобщенные звенья С и (или) А [13]. Цепочка В может образовывать со звеньями С, находящимися в петлях, солевые связи, если цепочки А и В обладают различным «сродством» к цепочке С. Такой вариант предполагает возникновение смешанных ПЭК



Здесь обозначения те же, что на схемах (2) и (3).

Очевидно, реакции (2) и (3) должны играть превалирующую роль, когда цепочки С имеют малую длину ( $P$ ), а реакция (4) должна быть характерна для относительно высокомолекулярных соединений. В приведенных выше схемах в качестве одного из реагентов выступает низкомолекулярный электролит. Его роль, по крайней мере в реакциях (2) и (3), является определяющей. Рассмотрим эти реакции более подробно и прежде всего опишем свойства ПЭК, изучаемых в этой работе, в водно-солевых средах.

Для этих исследований выбран ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-Б, имеющий относительно высокую  $P=300$ , с тем, чтобы избежать диссоциации ПЭК, описываемой реакцией (2), в растворах соли невысокой концентрации. На рис. 1 приведены кривые турбидиметрического титрования нестехиометрических ПЭК (ПМАК – ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Б (ПЭК<sub>I</sub>) и ПЭСК – ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Б (ПЭК<sub>II</sub>) одинакового состава ( $\phi=0,2$ ) раствором NaBr. Видно, что ПЭК<sub>I</sub> высыпывается из раствора при концентрации NaBr 0,3М (левая ветвь кривой 1). Из наших ранних исследований известно, что выделение нестехиометрического ПЭК из раствора сопровождается его перестройкой и превращением в стехиометрический ПЭК, который обнаруживается в концентрированной фазе [14]. Правая ветвь кривой 1 описывает разрушение этого стехиометрического ПЭК, в результате чего макромолекулярные компоненты, составляющие его, переходят в раствор [14]. Аналогично описывается поведение ПЭК<sub>II</sub> (кривая 2). Видно, что ПЭК<sub>II</sub> более устойчив по отношению к действию NaBr: к высыпыванию (левая ветвь кривой 2) и к разрушению (правая ветвь). Опыты по изучению реакций замещения проводили при кон-

центрации соли  $\text{NaBr}$ , не превышавшей  $0,25\text{M}$ , в области, лежащей левее левой ветви кривой 1. Отметим, что это условие оставалось справедливым и для солей  $\text{Li}$  и  $\text{K}$ .

Если теперь заменить  $\text{PVPSC}_2\text{H}_5\text{Br-B}$  с  $P=300$  на низкомолекулярный нефракционированный образец  $\text{PVPSC}_2\text{H}_5\text{Br-M}$  с  $P=40$ , поведение нестехиометрического ПЭК<sub>1</sub> в растворе соли меняется, он теряет способность высаливаться. Это обусловлено прогрессивной диссоциацией такого ПЭК при возрастании концентрации соли в растворе. Диссоциация ПЭК<sub>1</sub> сопровождается выделением коротких цепочек  $\text{PVPSC}_2\text{H}_5\text{Br-M}$  в раствор, изменением состава ПЭК<sub>1</sub> и, следовательно, улучшением растворимости частиц.

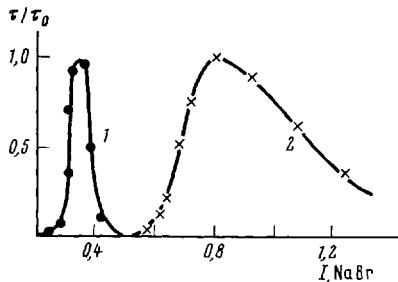


Рис. 1

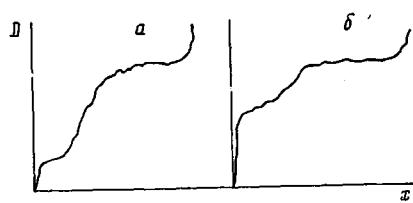


Рис. 2

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования растворов ПЭК ПМАК – ПВПС₂Н₅ (1) и ПЭСК – ПВПС₂Н₅ (2) одинакового состава ( $\phi=0,2$ ) раствором  $\text{NaBr}$ .  $R_{\text{PVPSC}_2\text{H}_5\text{Br}}=300$ ,  $[\text{PVPSC}_2\text{H}_5]=0,002$  вес. %, рН 7,5

Рис. 2. Седиментограммы растворов ПЭК ПМАК – ПВПС₂Н₅ состава  $\phi=0,33$  с различной ионной силой растворов,  $I_{\text{NaBr}}=0,15$  (а) и  $0,25$  (б). Скорость вращения ротора 48 000 об/мин, время 40 мин,  $18^\circ$ ,  $\lambda=265$  нм,  $R_{\text{PVPSC}_2\text{H}_5\text{Br}}=40$

ПЭК<sub>1</sub> [7]. Ясно, что с увеличением концентрации электролита растет молекулярная масса цепочек ПВПС₂Н₅Br-M, отделяющихся от частиц ПЭК<sub>1</sub> (реакция (2)). Как указано выше, длинные цепочки ПВПС₂Н₅Br-M ( $P=300$ ) теряют способность отделяться от частиц ПЭК<sub>1</sub> при значениях ионной силы раствора меньших, чем требуется для полного разрушения ПЭК. Диссоциацию ПЭК<sub>1</sub>, сопровождающуюся появлением в растворе свободного ПВПС₂Н₅Br-M, изучали методом скоростной седиментации в сканирующей ультрацентрифуге при  $\lambda=265$  нм, т. е. в области характеристического поглощения пиридиниевых групп. Поскольку при выбранном режиме ультрацентрифугирования свободный ПВПС₂Н₅Br-M не седиментирует, а ПЭК седиментирует довольно быстро, концентрацию поликатиона в обеих фракциях определить достаточно просто. На рис. 2 приведены седиментограммы растворов ПЭК(ПМАК–ПВПС₂Н₅-M), образованных короткими цепочками ПВПС₂Н₅Br-M при ионной силе раствора  $I=0,15$  и  $0,25$ . На седиментограммах отчетливо видна «ступенька», свидетельствующая о том, что в растворе находятся по меньшей мере два типа цепочек ПВПС₂Н₅Br-M – быстро седиментирующие макромолекулы поликатиона, включенные в частицы водорастворимого ПЭК(ПМАК–ПВПС₂Н₅-M) и практически неседиментирующие в условиях эксперимента цепочки ПВПС₂Н₅Br-M, которые следует отнести к не связанным в ПЭК коротким макромолекулам поликатиона.

Ниже приведены рассчитанные из седиментограмм относительные количества  $Q$  ПВПС₂Н₅Br-M, образовавшегося в результате диссоциации ПЭК<sub>1</sub> при различной концентрации  $\text{NaBr}$  в растворе.

$I, \text{NaBr}$	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$Q, \%$	21	35	51	75	84

Видно, что по мере возрастания концентрации соли в растворе накапливается свободный ПВПС₂Н₅Br-M и при  $0,35\text{M} \text{NaBr}$  его количество достигает 84 %. Очевидно, что диссоциация ПЭК<sub>1</sub> является следствием конкурентного связывания ионов  $\text{Na}^+$  карбоксилатными группами ПМАК, как это показано на схеме (2). Аналогичные исследования растворимого нестехиомет-

ричного ПЭК<sub>II</sub>(ПЭСК—ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-M) показали, что при концентрации NaBr≤0,4M в растворе отсутствует свободный поликатион. Это значит, что равновесие реакции (2) для ПЭК<sub>II</sub> практически нацело смещено влево и может быть объяснено относительно меньшим средством катиона Na<sup>+</sup> к сульфогруппам ПЭСК.

Итак, в водно-солевых средах, содержащих нестехиометричный ПЭК<sub>I</sub>(ПМАК—ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-M) и ПЭСКNa, могут протекать реакции (2) и (3). Из данных, представленных на рис. 3, следует, что такие реакции действительно имеют место. На этом рисунке приведены кривые турбидиметрического титрования солевого и бессолевого<sup>2</sup> растворов ПЭК<sub>I</sub> раствором ПЭСКNa. На рис. 3 можно выделить три области, различающиеся характером изменения мутности растворов.

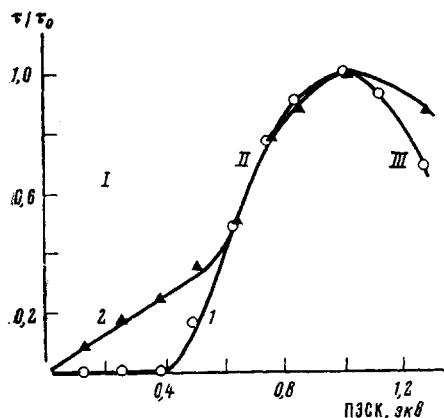


Рис. 3

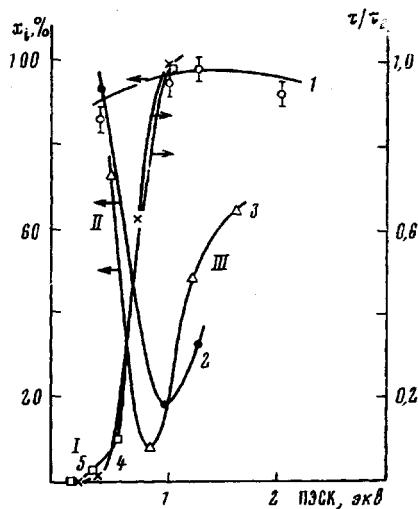


Рис. 4

Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования растворов ПЭК ПМАК — ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub> состава  $\phi=0,33$  с различной ионной силой раствором ПЭСКNa: I=0,03 (1), 0,25 (2).  $P_{\text{ПВПС}_2\text{H}_5\text{Br}}=40$ , [ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]=0,002 вес.%, pH 7,5. Здесь и на рис. 4 римскими цифрами указаны различные области; объяснения — в тексте

Рис. 4. Кривые изменения содержания  $x, \%$  ПМАКNa (1), ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br (2) в надосадочной жидкости при введении ПЭСКNa в раствор ПЭК ПМАК — ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub> состава  $\phi=0,33$  (система 1); то же для ПССКNa (3) при введении ПССКNa в раствор ПЭК ПМАК — 5,6-I состава  $\phi=0,33$  (система 2) 4 и 5 — соответствующие кривые турбидиметрического титрования системы 1 и системы 2.  $P_{\text{ПВПС}_2\text{H}_5\text{Br}}=40$ , pH 7,5, I=0,03, NaBr

Рассмотрим вначале поведение системы в области I, характеризующейся относительно медленным нарастанием мутности при увеличении содержания ПЭСКNa в растворе. В бессолевых растворах, в которых практически отсутствует свободный ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-M, введение ПЭСКNa в количестве до 0,4 по отношению к ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-M (БПЭ), включенному в ПЭК<sub>I</sub> в недостатке, не приводит к росту мутности системы (кривая 1). Это не означает, конечно, что ПЭСКNa не взаимодействует с ПЭК<sub>I</sub>, но свидетельствует о том, что в реакционной системе не происходит образования нерасторимого стехиометричного ПЭК(ПЭСК—ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-M), т. е. ПЭСКNa не «отнимает» БПЭ от частиц исходного нестехиометричного ПЭК<sub>I</sub>. Однако, если в растворе находится свободный ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-M (кривая 2), введение ПЭСКNa вызывает помутнение и последующий рост мутности раствора. В рассматриваемом случае при концентрации NaBr 0,25M, 51% ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-M находится в несвязанном с ПМАК состоянии. Добавление в такой раствор ПЭСКNa приводит к образованию нового ПЭК<sub>II</sub> — реакция (3). Этот ПЭК<sub>II</sub> должен быть стехиометричным, поскольку реакцию проводят при

<sup>2</sup> Под термином «бессолевой раствор» подразумевается раствор с небольшим количеством ( $I \leq 0,03$  M) поддерживающего электролита NaBr, необходимым для существования водорасторимого ПЭК [5].

условии  $[ПВПС_2Н_5Br-M]_{\text{свободный}} > [ПЭСКNa]$  (раствор, содержащий свободный ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br-M титруют раствором ПЭСКNa) и поскольку известно, что в результате реакций между короткими цепями, взятыми в избытке, и химически комплементарными им макромолекулами высокой молекулярной массы могут образовываться только стехиометрические ПЭК [9]. В то же время, хорошо известно, что стехиометрические ПЭК нерастворимы в водных средах [13]. Итак, в области I рис. 3 мы действительно наблюдаем реакции (2) и (3). Если следовать этим рассуждениям далее, становится ясно, что выход нового ПЭК<sub>II</sub> должен определяться количеством свободного ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br-M. Однако на самом деле возрастание мутности системы происходит вплоть до достижения эквивалентного соотношения между ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br и ПЭСКNa. Формально это соответствует количественному образованию нового стехиометрического ПЭК<sub>II</sub>.

Из рис. 3 следует, что существует некоторый механизм, отличный от рассмотренного выше, который приводит к возникновению нового ПЭК<sub>II</sub> (кривая 1 полностью соответствует этому механизму). На кривой 2 ясно виден переход от области I к II, соответствующий изменению механизма реакции. Прежде чем обсуждать детали реакции в области II, убедимся, что в этой области соотношений  $0,4 < [ПЭСКNa] : [ПВПС_2Н_5-M] < 1$  действительно происходит и завершается реакция образования нового стехиометрического ПЭК<sub>II</sub>. Для этого обратимся к результатам анализа фаз, на которые распадается бессолевой раствор ПЭК<sub>I</sub> при введении в него ПЭСКNa (область II на рис. 3). На рис. 4 приведены кривые, характеризующие изменение содержания  $x_i$  ПМАКNa (кривая 1) и ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br-M (кривая 2) в разбавленной фазе, т. е. в надосадочной жидкости. Видно, что практически вся ПМАКNa (~100%) остается в разбавленной фазе. В то же время, по мере увеличения содержания ПЭСКNa в реакционной системе и накопления осадка в концентрированной фазе растет содержание ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br-M. Наконец, при введении эквивалентного по отношению к ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br-M количества ПЭСКNa в растворе остается только ~20% ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br-M (кривая 2). Это ясно показывает, что в осадок выделяется нерастворимый стехиометрический ПЭК<sub>II</sub> (ПЭСК – ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>-M).

Концентрацию ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br-M в надосадочной жидкости определяли из УФ-спектров растворов по характеристическому поглощению пиридиневых звеньев при  $\lambda=265$  нм, а ПМАКNa – из кривых потенциометрического титрования растворов. Так как количественное определение ПЭСКNa в растворе затруднено, для изучения распределения полимерного титранта в обеих фазах нами была исследована аналогичная система – ПЭК(ПМАКNa – 5,6-I) и ПССNa. Ввиду того, что ПМАКNa и 5,6-I в отличие от ПССNa не поглощают в УФ-части спектров, концентрацию ПССNa в растворах рассчитывали из УФ-спектров при  $\lambda=257$  нм. Обе трехкомпонентные макромолекулярные системы ведут себя весьма сходно – кривые турбидиметрического титрования ПЭК(ПМАК – ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>-M) раствором ПЭСКNa (рис. 4, кривая 4) и ПЭК(ПМАК – 5,6-I) – раствором ПССNa (рис. 4, кривая 5) практически совпадают. На рис. 4 представлена кривая 3 изменения содержания ПССNa в надосадочной жидкости при введении ее в раствор ПЭК(ПМАК – 5,6-I). Видно, что при введении эквивалентного по отношению к 5,6-I количества ПССNa в растворе присутствует ~10% ПССNa.

Итак, если концентрированная фаза состоит из стехиометрического нерастворимого ПЭК (ПЭСК – ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>-M), в разбавленной фазе остаются незначительные количества поликатиона, сульфосодержащей полимерной кислоты и вся ПМАКNa. Можно предположить, что в этой фазе находится смешанный ПЭК, частицы которого включают все три полимерных электролита и который содержит значительно меньше ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>Br-M, чем исходный ПЭК<sub>I</sub>.

Вполне вероятно, что образование ПЭК<sub>II</sub> осуществляется в бессолевых средах полностью, а в водно-солевых – частично (область II) по второму механизму, описываемому схемой (4).

Из кривой 1 рис. 3 видно, что при относительно небольшом содержании в реакционной смеси ПЭСКNa система остается гомогенной. Трудно пред-

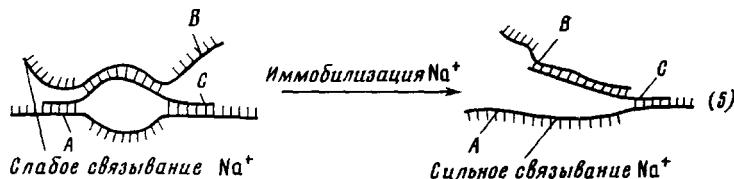
положить, что в этой области состава смеси не происходит взаимодействия ПЭК<sub>I</sub> и ПЭСКNa, поскольку при введении эквивалентного количества ПЭСКNa в раствор ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-M практически весь ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-M реагирует с ПЭСКNa, образуя с последней стехиометричный нерастворимый ПЭК<sub>II</sub>. По-видимому, в области I в бессолевой среде происходит образование частиц водорастворимого нестехиометричного смешанного ПЭК, фрагмент которого схематически изображен в правой части уравнения (4). Присоединение полимерного аниона ПЭСКNa к частице ПЭК<sub>I</sub> осуществляется путем взаимодействия участков цепей ПЭСКNa с петлями цепочки поликатиона, образующими дефекты ПЭК<sub>I</sub>. Такие дефекты ПЭК<sub>I</sub> следует рассматривать как равновесные образования, количество разобщенных звеньев в которых определяется из условий химического равновесия. Существенную роль в возникновении таких дефектов играет конкурентное

**Молекулярные характеристики ПЭК ПМАК – ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**  
состава  $\phi = 0,33$   
рН 7,5,  $I = 0,05$  NaBr

Степень полимеризации БПЭ в ПЭК	$M_w \cdot 10^{-6}$	$R_g$ , нм	$A_2 \cdot 10^3$
40	1,13	48,1	0,42
300	1,32	42,1	0,11

связывание малых ионов с ионогенными группами полиэлектролитов, в данном случае катионов  $Na^+$  с карбоксилат-анионами ПМАКNa [15]. Размер равновесных дефектов в ПЭК<sub>I</sub> оказывается, однако, достаточным для возникновения устойчивой связи между ними и участками цепи ПЭСК, поскольку противоионы значительно менее эффективно связываются с сульфогруппами ПЭСК. Как показано на рис. 1, это отражается в значительно большей устойчивости нестехиометричных ПЭК (ПЭСК – ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) к высыпывающему действию NaBr.

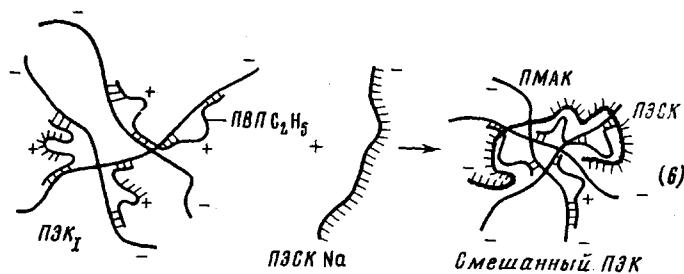
Исследование молекулярного веса  $M_w$ , второго вириального коэффициента  $A_2$  и радиуса инерции  $R_g$  частиц ПЭК методом светорассеяния их растворов показало (таблица), что частица ПЭК<sub>I</sub> является ассоциатом, включающим три макромолекулы ПМАК и соответствующее количество цепочек ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-M (или ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Б), определяемое составом ПЭК,  $\phi$ . Это значит, что каждая частица ПЭК<sub>I</sub> содержит большое количество вакантных участков, способных связываться с ПЭСК. Итак, можно представить себе, что полианионы ПЭСК связываются с дефектами ПЭК<sub>I</sub>, причем эта реакция ограничивается взаимодействием с петлями, а дальнейшего вытеснения ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-M из ПЭК<sub>I</sub> не происходит, ибо в противном случае и в области I (рис. 3, кривая 1) наблюдалось бы осаждение стехиометрического ПЭК<sub>II</sub>. Ограничение реакции (4) можно понять из следующей схемы:



Превращение контактов А–С в контакты В–С должно сопровождаться существенной иммобилизацией ионов  $Na^+$  освобождающимися при этом ионогенными группами А ( $-COO^-$  группы ПМАК). Это привело бы к значительному уменьшению энтропии системы. Заметим, что выигрыш энтропии при освобождении малых ионов является главной движущей силой процессов образования ПЭК из ионизованных цепочек [16].

Таким образом нетрудно обосновать возникновение смешанных ПЭК; этому не противоречит и экспериментально наблюдаемый факт — на седиментограммах гомогенных растворов, образующихся в области I, обнару-

живается только один седиментационный пик. К каким же последствиям приводит присоединение отрицательно заряженной цепочки ПЭСК<sub>Na</sub> к частице ПЭК<sub>I</sub>, которая также несет отрицательный заряд?



С одной стороны, это должно сопровождаться улучшением растворимости частицы вследствие возрастания ее отрицательного заряда. С другой стороны, благодаря образованию дополнительных солевых связей между дефектами ПЭК<sub>I</sub> и цепочкой ПЭСК возрастает количество гидрофобных участков, образованных последовательностями солевых связей в смешанном ПЭК. Это, в свою очередь, может приводить к дальнейшей компактизации частиц и ухудшению их растворимости. Следует отметить, что лиофилизирующая способность ПЭСК<sub>Na</sub> заметно ниже, чем ПМАК<sub>Na</sub>. Для образования растворимого ПЭК<sub>I</sub> достаточно, чтобы его частицы содержали не менее двухкратного избытка звеньев ПМАК<sub>Na</sub>, в то время как растворимый ПЭК<sub>II</sub> образуется только в том случае, если в его частицы включено в 5 раз больше звеньев ПЭСК<sub>Na</sub> по сравнению с ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Итак, в принципе возможно и ухудшение растворимости смешанного ПЭК по сравнению с исходным ПЭК<sub>I</sub>.

Пользуясь данными светорассеяния (таблица) и турбидиметрического титрования (рис. 3, кривая 1), нетрудно рассчитать, что смешанный ПЭК теряет растворимость, если в его ассоциированную частицу включено не менее двух макромолекул ПЭСК (0,4 эквивалента ПЭСК). При выделении частицы нестехиометрического ПЭК в осадок происходит перераспределение солевых связей, и в раствор выделяется полиэлектролит, включенный в ПЭК в избытке; в осадке остается стехиометрический ПЭК<sub>II</sub> (ПЭСК – ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Такие превращения носят общий характер для нестехиометрических ПЭК, которые при фазовом разделении превращаются в стехиометрические, что сопровождается выигрышем энтропии всей системы [14].

Аналогичные процессы происходят и в солевых водных растворах (рис. 3, кривая 2). Описанный механизм реакции обусловливает появление излома на границе областей I и II на кривой 2 рис. 3. В области II происходит осаждение смешанного ПЭК, сопровождающееся его превращением в концентрированной фазе в стехиометрический ПЭК<sub>II</sub>.

Процессы образования стехиометрического ПЭК<sub>II</sub> по реакциям (2) и (3) осуществляются одновременно с образованием смешанного ПЭК по реакции (4). Именно потому, что ПЭСК<sub>Na</sub> одновременно расходуется в этих двух конкурирующих процессах, абсцисса точки излома на кривой 2, рис. 3 лежит правее, чем следовало бы ожидать, исходя из известной концентрации свободного ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br и представления о протекании в области I только реакции (2) и (3).

Заметим, что механизм рассматриваемой реакции замещения определяется не только внешними условиями (концентрация электролита), но и свойствами БПЭ, главным образом его молекулярной массой. Как уже было указано выше, если степень полимеризации ПВПС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-Б настолько высока ( $P=300$ ), что диссоциация из частиц ПЭК при введении в реакционные смеси солей не имеет места, реакция замещения все-таки происходит, но только по механизму, предполагающему возникновение смешанных ПЭК. Изменение состава исходного ПЭК<sub>I</sub> приводит к значительным изменениям картины реакции.

На рис. 5 показаны кривые, аналогичные кривой 1 рис. 3. Из рис. 5 следует, что при увеличении содержания в исходном ПЭК<sub>I</sub> ЛПЭ для его осаждения необходимы все большие количества ПЭСК (речь идет о бессолевых средах). Одновременно с этим падает выход нерастворимого стехиометрического ПЭК<sub>II</sub>. Последнее обстоятельство связано с выделением из частиц ПЭК в раствор макромолекул ПМАКNa вследствие разделения фаз, их взаимодействием с частицами ПЭК в надосадочной жидкости и соответствующим повышением гидрофильности частиц ПЭК с ростом содержания в них ЛПЭ. Наконец, при значении  $\phi=0,08$  для ПЭК<sub>I</sub> выделения

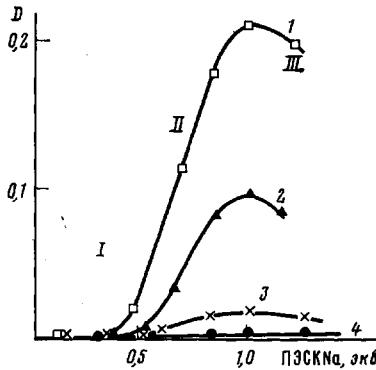


Рис. 5. Кривые турбидиметрического титрования растворов ПЭК ПМАК – ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub> раствором ПЭСКNa. Значения  $\phi$ : 0,33 (1), 0,2 (2), 0,1 (3), 0,083 (4). Условия те же, что на рис. 3

нерастворимого ПЭК вообще не происходит. Это означает, что в реакционной системе наблюдается возникновение смешанных растворимых нестехиометрических ПЭК, состав которых меняется при изменении состава реакционной смеси, и при этом исключается стадия образования двойного ПЭК<sub>II</sub> (ПЭСК – ПВПС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>). В пользу такого представления о реакции замещения свидетельствует поведение системы в области III рис. 3–5. Введение избыточных количеств ПЭСКNa сверх эквивалентных всегда приводит к растворению стехиометрического ПЭК<sub>II</sub>. Это можно объяснить возникновением новых смешанных нестехиометрических водорастворимых ПЭК, анализ строения и свойств которых выходит за рамки данной статьи.

Рассмотренные в этой работе процессы имеют общий характер, они наблюдаются и при изучении поведения описанной системы в растворах солей других щелочных металлов (Li и K). Как показано выше, подобным образом ведет себя и другая трехкомпонентная система ПЭК (ПМАК – 5,6-I) + ПССNa, реагентом которой является хорошо изученный нами водорастворимый ПЭК (ПМАК – 5,6-I) [11].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 243.
2. Паписов И. М., Недялкова Ц. И., Аврамчук Н. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2003.
3. Мустафаев М. И., Кабанов В. А. Фармакол. и токсикология, 1980, т. 43, № 4, с. 395.
4. Tsuchida E., Osada Y., Sanada K. J. Polymer Sci. B, 1972, v. 10, N 11, p. 3397.
5. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2719.
6. Гуляева Ж. Г., Полетаева О. А., Калачев А. А., Касаикин В. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2800.
7. Изумрудов В. А., Касаикин В. А., Ермакова Л. Н., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 400.
8. Валуева С. П., Зезин А. Б., Савин В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 212.
9. Касаикин В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 84.
10. Харенко О. А., Харенко А. В., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2726.
11. Харенко О. А., Изумрудов В. А., Харенко А. В., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 218.
12. Недялкова Ц. И., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 174.
13. Michaels A. S., Falkenstein G. L., Schneider N. S. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 51, p. 1456.

14. Изумрудов В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Гуляева Ж. Г., Касаикин А. В.,  
Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 692.  
15. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967, с. 312.  
16. Michaels A. S., Mir L., Schneider N. S. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 5, p. 1447.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
18.XI.1980

SUBSTITUTION REACTIONS IN TRICOMPONENT MACROMOLECULAR  
SYSTEMS

Izumrudov V. A., Bronitch T. K., Novikova M. B.,  
Zezin A. B., Kabanov V. A.

S u m m a r y

The substitution reaction in macromolecular system containing two types of polyanions: sodium polymethacrylate (A) and sodium polyethylene sulfonate (B) and poly-4-vinyl-N-ethylpyridinium bromide polycations (C) has been studied. The reaction was performed by introducing the polymer competitor chain into the water-soluble non-stoichiometric polyelectrolyte complex (PEC): PEC (AC)+B $\rightleftharpoons$  PEC (BC)+A (1). The reaction (1) was shown to proceed following two different mechanisms depending on its conditions. Firstly this includes the dissociation of PEC (AC), exit of C chains into solution and their binding by B macromolecules in PEC(BC). Secondly it is the electrostatic interaction of B chains with ionogenic C groups localized in defects (loops) of PEC(AC) and formation of mixed triple polyelectrolyte complexes and their following transformation into PEC(BC) as a result of phase separation of solutions. The proceeding of the substitution reaction following one or another way can be regulated by the variation of reaction conditions (introducing of low-molecular electrolyte, the change of the length of polymer reagents chains). The general character of such processes is shown.