

УДК 541(49+64+183.12)

**МЕЖМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА С УЧАСТИЕМ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА**

***Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А.***

Изучены реакции обмена в трехкомпонентных смесях полиэлектролитов, содержащих два различных поликатиона и полианион. Показано, что равновесие реакции обмена в нейтральных водно-солевых растворах сдвинуто в сторону образования растворимого поликомплекса, состав которого совпадает с составом смеси полиэлектролитов. В отсутствие низкомолекулярного электролита такая реакция практически не идет, тогда как период полуупревращения в растворах с даже незначительной концентрацией простых солей не превышает нескольких секунд.

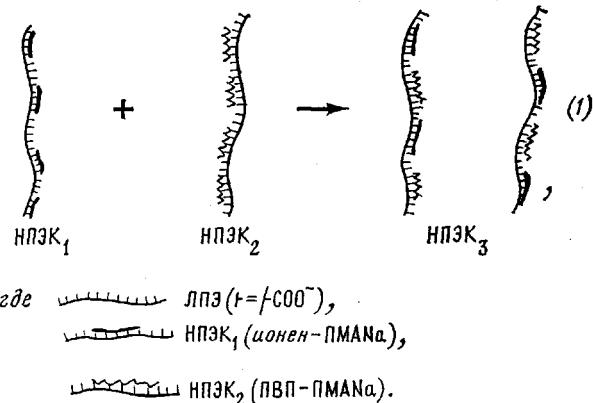
В последние годы опубликованы многочисленные исследования, посвященные кооперативным реакциям между двумя противоположно заряженными полиэлектролитами в водных средах, т. е. реакциям соединения химически комплементарных макромолекул, в результате которых возникают новые полимерные вещества — полиэлектролитные комплексы (ПЭК). Сейчас хорошо известно, что в зависимости от соотношения количеств и степеней полимеризации полиэлектролитов в результате их реакции друг с другом образуются либо стехиометричные нерастворимые ПЭК, либо нестехиометричные водорастворимые ПЭК (НПЭК) [1—5]. Обнаружение последних открывает широкие возможности для изучения реакций в многокомпонентных макромолекулярных системах. Это в свою очередь позволяет существенно расширить круг межмакромолекулярных реакций, протекающих в растворах, доступных для изучения.

В данной работе изучены реакции обмена в трехкомпонентных смесях полиэлектролитов с участием двух различных полимерных катионов и полимерного аниона. В качестве полимерного аниона выбрана высокомолекулярная натриевая соль полиметакриловой кислоты (ПМАНа), а полимерных катионов — поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПВП) и 5,6-ионен бромид (ионен). Степени полимеризации \bar{P} поликатионов значительно меньше \bar{P} полианиона: $\bar{P}_{\text{ПВП}}=300$, $\bar{P}_{\text{ионен}}=70$, $\bar{P}_{\text{ПМАНа}}=3000$. При таком выборе объектов исследования оказывается возможным получение соответствующих двойных водорастворимых НПЭК. Функцию лиофилизирующего полиэлектролита (ЛПЭ), т. е. полиэлектролита, включенного в поликомплекс в избытке, в этих НПЭК выполняет высокомолекулярная ПМАНа, а блокирующих (БПЭ) — относительно короткие цепочки указанных выше поликатионов. Свойства и структура таких НПЭК описаны в наших работах [1, 6]. Показано, что НПЭК следует рассматривать как своеобразные блок-сополимеры, в которых двутяжные относительно гидрофобные блоки чередуются с однотяжными гидрофильными блоками, составленными из звеньев ЛПЭ [3].

Полиметакриловую кислоту (ПМАК) и ПВП со степенью алкилирования $\beta > 95\%$ получали и фракционировали, как описано в работе [1]. Использовали ПМАК с $\bar{M}_w = 2,6 \cdot 10^5$, ПВП с $\bar{M}_w = 60\,000$. Синтез ионена с $\bar{M}_w = 14\,000$ описан в работе [7]. Определение \bar{M}_w полиэлектролитов проводили методом светорассеяния, как подробно описано в работе [2]. Седиментационные исследования растворов полиэлектролитов осуществляли с помощью ультрацентрифуги «Beckman-E» при скорости вращения ротора 56 100 об/мин и 20°. Образец ПМАК* с люминесцентной меткой получали ра-

дикальной сополимеризацией метакриловой кислоты с 9-антрилметиловым эфиром метакриловой кислоты¹ в условиях, идентичных условиям получения ПМАК [1]. ПМАК* дialisировали против воды и лиофильно сушили. Из УФ-спектров следует, что в молекуле ПМАК* люминесцентная метка находится на 480 звеньев полимера. Кинетику реакций обмена изучали с помощью спектрофлуориметра «Hitachi-MPF4» (Япония) при $\lambda_{\text{возб}}=366$ нм с фильтром $\lambda=366$ нм, $\lambda_{\text{регистр}}=420$ нм, используя автоматический дальнютер LKB (Швеция).

В качестве полимерных реагентов при изучении реакций обмена использовали НПЭК различных составов $\phi=[\text{БПЭ}]:[\text{ЛПЭ}]$, в квадратных скобках указаны концентрации звеньев соответствующих полиэлектролитов в частицах НПЭК, образованные натриевой солью ПМАК – ПМАНа (ЛПЭ) и ионеном (БПЭ), а также ПМАНа и ПВП (БПЭ). Реакции проводили при pH 7,5 и различных концентрациях добавленной соли NaBr. Схематически предполагаемую реакцию можно изобразить следующим образом:



О том что такая реакция в действительности происходит, свидетельствуют данные скоростной седиментации. На рис. 1 приведены седиментограммы НПЭК₁: ПМАНа – ионен, $\phi=0,47$ (седиментограмма 1), НПЭК₂: ПМАНа – ПВП, $\phi=0,25$ (седиментограмма 2) и смеси этих НПЭК при pH 7,5 и концентрации NaBr 0,06 M. Смесь готовили смешением равных объемов растворов указанных НПЭК, концентрация ПМАНа в которых была одинакова и составляла 0,016 осново-моль/л. Видно, что в растворе смеси двух НПЭК обнаруживается один компонент, коэффициент седиментации которого S (седиментограмма 3), оказывается больше $S_{\text{НПЭК}_1}$ (седиментограмма 2) и меньше $S_{\text{НПЭК}_2}$ (седиментограмма 1). Как следует из рис. 1, свободные полиэлектролиты ПМАНа (седиментограмма 5) и ПВП (седиментограмма 6) седиментируют значительно медленнее, а короткие цепочки ионена в условиях эксперимента вообще не отрываются от мениска. Для приготовления реакционных смесей состав поликомплексов НПЭК₁ и НПЭК₂ выбирали таким образом, чтобы их частицы седиментировали с существенно различными скоростями. Значения S полиэлектролитов, исходных НПЭК и их смесей приведены в таблице. Как видно из таблицы, если вместо НПЭК₂ состава $\phi=0,25$ в реакцию введен НПЭК₂ состава $\phi=0,1$, то S смеси НПЭК также сильно отличается от $S_{\text{НПЭК}_1}$ и $S_{\text{НПЭК}_2}$.

Выбранные в качестве исходных реагентов НПЭК₁ и НПЭК₂ существенно различаются по отношению к действию простых солей. Это видно из

Коэффициенты седиментации растворов полиэлектролитов, НПЭК и их смесей ($[\text{NaBr}]=0,06$ моль/л, $[\text{ПМАНа}]=0,016$ осново-моль/л, 20°)

Образец №	Раствор	S , ед. Сvedberga	Образец №	Раствор	S , ед. Сvedberga
1	ПВП	1,6	5	Смесь (3+4)	5,2
2	ПМАНа	2,9	6	НПЭК ₂ ($\phi=0,1$)	3,6
3	НПЭК ₁ ($\phi=0,47$)	7,0	7	Смесь (3+6)	4,4
4	НПЭК ₂ ($\phi=0,25$)	4,3			

¹ Образец 9-антрилметилового эфира метакриловой кислоты был синтезирован и любезно предоставлен нам М. Г. Кравяком (ИВС АН СССР).

рис. 2, а и б, на которых приведены результаты турбидиметрического титрования растворов НПЭК₁ и НПЭК₂ раствором NaBr.

Так, например, разделение фаз в растворе НПЭК₁ состава $\varphi=0,33$ происходит при $[NaBr]=0,1$ моль/л, а в растворе НПЭК₂ того же состава $\varphi=0,33$ при $[NaBr] \sim 0,25$ моль/л. Появление осадка в растворе НПЭК₁, образующегося в результате реакции обмена (1) при смешении равных объемов НПЭК₁ $\varphi=0,47$ и НПЭК₂ $\varphi=0,25$ наблюдается при $[NaBr]=-0,12$ моль/л. Представленная на рис. 3 кривая турбидиметрического титрования (кривая 2), отвечающая раствору этой смеси НПЭК₁ и НПЭК₂,

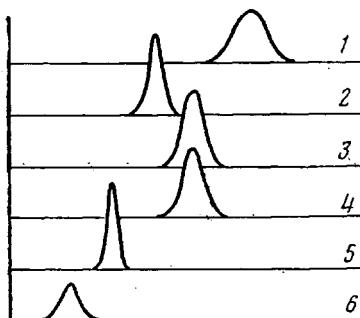
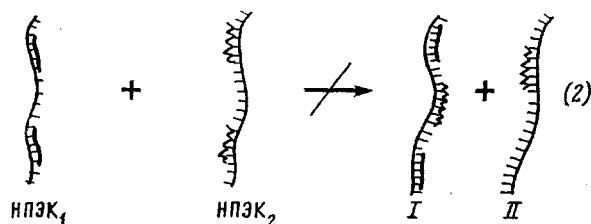


Рис. 1. Седиментограммы растворов полизелектролитов, НПЭК и их смесей: 1 - НПЭК₁ ($\varphi=0,47$); 2 - НПЭК₂ ($\varphi=0,25$); 3 - НПЭК₁+НПЭК₂; 4 - НПЭК₁, полученный смешением при pH 3 компонентов состава НПЭК₁++НПЭК₂; 5 - ПМАNa; 6 - ПВП. Скорость вращения ротора 56 100 об/мин; время 1 ч; 20° [ПМАNa]=-0,016 осново-моль/л; [NaBr]=-0,06 моль/л

не совпадает с кривыми титрования НПЭК₁ и НПЭК₂ (рис. 3, кривые 1 и 3 соответственно) и занимает промежуточное положение по шкале ионной силы раствора. Отметим, что и в этом случае на кривой турбидиметрического титрования наблюдается только один, ярко выраженный скачок. Аналогичным образом ведут себя смеси НПЭК₁ и НПЭК₂ других составов. Ситуация в принципе не меняется, если выбрать составы НПЭК₁ и НПЭК₂, так, чтобы кривые их турбидиметрического титрования поменялись местами на шкале концентрации соли. Так, если ввести в реакцию НПЭК₂ $\varphi=0,47$ и НПЭК₁ $\varphi=0,25$, раствор которого более устойчив по отношению к действию NaBr по сравнению с первым, то кривая титрования раствора их смеси также займет промежуточное положение (это видно на рис. 4).

Таким образом, в растворе частицы НПЭК₁ и НПЭК₂ обмениваются включенными в их состав цепочками БПЭ. Равновесие этой реакции (1) в условиях проведения эксперимента при pH 7,5 и $[NaBr]=0,06$ моль/л сдвинуто в сторону образования конечного продукта реакции — нового растворимого НПЭК₃, в состав которого включены оба типа БПЭ — БПЭ₁ и БПЭ₂. Данные седиментации убедительно свидетельствуют о том, что этот обмен является взаимным. Например, вариант переноса только ПВП из частиц НПЭК₂ на частицы НПЭК₁, не сопряженный с переносом ионена из НПЭК₁ на НПЭК₂



исключается по следующим соображениям. Реакция (2) должна быть сопровождаться значительным возрастанием S_I , так что $S_I > S_{NPEK_1}$, и появлением второго пика, отвечающего частицам II, причем $S_{II} < S_{NPEK_1}$ [1]. К аналогичным последствиям должен был бы привести перенос только ионена, не сопряженный взаимным переносом ПВП. Ничего подобного в проведенных нами опытах не наблюдалось.

Продукт реакции (1) может быть получен и другим независимым способом. Это достигается смешением растворов всех трех компонентов:

ПМАК, ПВП и ионена в кислых средах при pH 3. Образующийся осадок затем растворяют, добавляя щелочь и доводя pH до 7,5. В таком растворе обнаруживается единственный полимерный компонент (рис. 1, седиментограмма 4). Площадь седиментационного пика и его коэффициент седиментации совпадают с соответствующими характеристиками пика, наблюдаемого в растворах, полученных путем смешения НПЭК₁ и НПЭК₂ (рис. 1, седиментограмма 3). Поведение продуктов, полученных различными способами в водно-солевых средах, также не различается, это видно

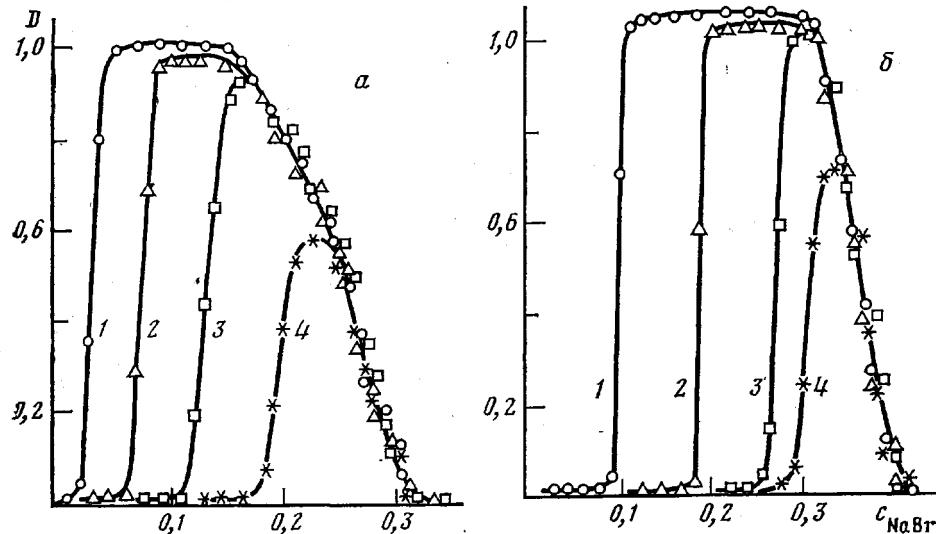


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования растворов НПЭК₁ (а) и НПЭК₂ (б) различного состава φ раствором NaBr: $\varphi=0,47$ (1); $0,42$ (2); $0,33$ (3) и $0,25$ (4)

из кривой 2 рис. 3, на которой звездочки соответствуют НПЭК, полученному в кислых средах. Приведенные факты также свидетельствуют о том, что реакция (1) проходит до конца и завершается образованием нового макромолекулярного соединения НПЭК₃, состав которого совпадает с составом смеси полиэлектролитов. Равномерное распределение цепочек БПЭ различной химической природы среди цепей ЛПЭ очевидно сопровождается выигрышем энтропии системы. Это кардинально отличает рассматриваемые реакции между противоположно заряженными линейными макромолекулами от изученных ранее реакций между линейными полиэлектролитами и смесями различных глобулярных белков [8]. В последнем случае из-за специфичности белок-белковых взаимодействий ярко проявляется стремление к сегрегации, выражющееся в том, что линейные цепи оказываются оккупированными глобулами одного вида.

Исключительно важную роль в реакциях с участием полиэлектролитов играют простые низкомолекулярные электролиты. Ранее было показано на примере межмакромолекулярных реакций замещения, что введение солей в реакционные системы может сопровождаться изменением механизма реакции [9]. В данной работе главным образом изучено влияние солей на кинетику реакций. Скорость реакций измеряли методом тушения люминесценции. Люминесцентные метки включали в цепи ЛПЭ, т. е. синтезировали меченный ПМАНа* ($\bar{P}=3 \cdot 10^3$). Тушителем служил БПЭ₂ – ПВП [10]. Тушение люминесценции наблюдается при контакте метки и иона пиридиния, поэтому измеряя интенсивность люминесценции в растворах, содержащих ПМАНа* и ПВП, можно судить о взаимодействии их друг с другом. Этот подход был использован нами для изучения кинетики реакции (1) в модифицированной системе, в которой использован меченный

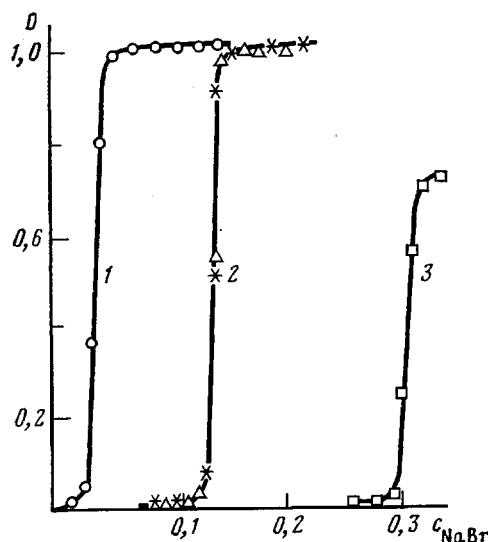


Рис. 3

Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования растворов НПЭК₁ ($\varphi=0,47$) (1), НПЭК₂ ($\varphi=0,25$) (3) и их смеси (2) раствором NaBr. Звездочки соответствуют НПЭК, полученному в кислых средах

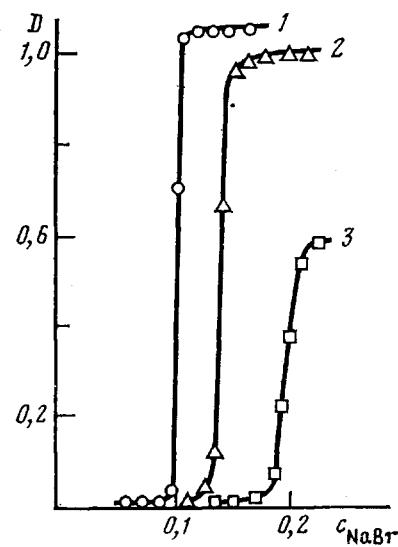
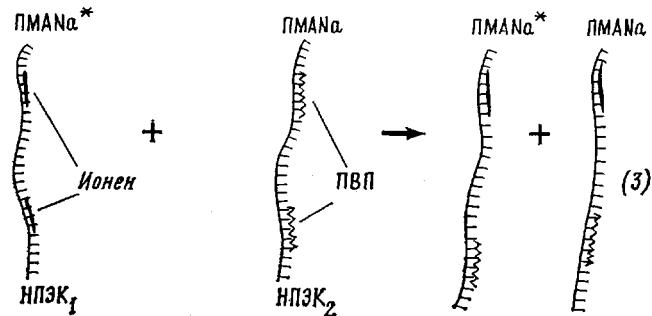


Рис. 4

Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования растворов НПЭК₂ ($\varphi=0,47$) (1), НПЭК₁ ($\varphi=0,25$) (3) и их смеси (2) раствором NaBr

ПМАNa*



Наблюдение за изменением глубины превращения в реакции (3) оказывается возможным благодаря тому, что введение в исследуемые растворы ионена сопровождается лишь незначительным уменьшением интенсивности люминесценции.

Прежде всего рассмотрим поведение НПЭК₂* (ПМАNa* – ПВП) при различных концентрациях соли NaBr в растворе. НПЭК₂* получали путем смешения рассчитанных количеств ПМАNa* и ПВП в кислых растворах при pH 3 и последующего растворения осадка добавлением щелочи до pH 7,5. Этот путь в отличие от прямого синтеза НПЭК в нейтральных средах позволяет исключить введение в растворы избыточных количеств солей. На рис. 5 приведены зависимости относительной интенсивности люминесценции I/I_0 (I и I_0 соответствуют изучаемому раствору и раствору свободного ПМАNa) растворов полизелектролитов от концентрации добавленной соли, NaBr. Во всех исследуемых растворах концентрацию ПМАNa* поддерживали постоянной и равной 0,004 осново-моль/л. Из кривой 1 следует, что в бессолевом растворе НПЭК₂* состава $\varphi=0,17$ величина $I/I_0=0,6$ и что по мере введения в раствор NaBr зависимость I/I_0 уменьшается, т. е. эффективность тушения возрастает. Обсуждение механизма тушения люминесценции выходит за рамки данной статьи, здесь отметим только, что указанный характер изменения I/I_0 согласуется с высказан-

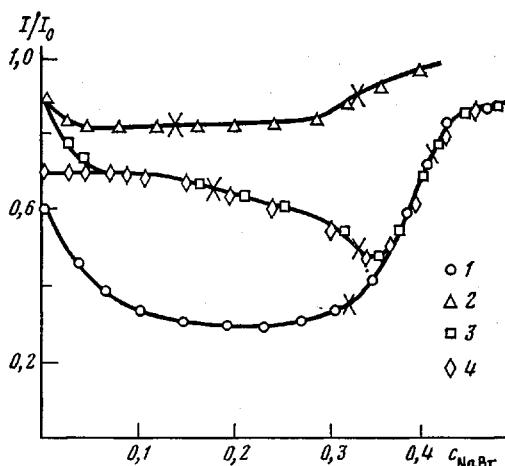


Рис. 5. Зависимости интенсивности люминесценции I/I_0 растворов НПЭК₂ ($\phi=0,17$) (1), НПЭК₁ ($\phi=0,33$) (2), смеси НПЭК₁ и НПЭК₂ составов $\phi=0,33$ (3) и НПЭК, полученного смешением при рН 3 всех трех компонентов, взятых в том же соотношении (4) от концентрации NaBr

ными ранее суждениями о конформационных превращениях в растворах НПЭК под влиянием солей и о природе молекулярной подвижности в таких системах [6, 11].

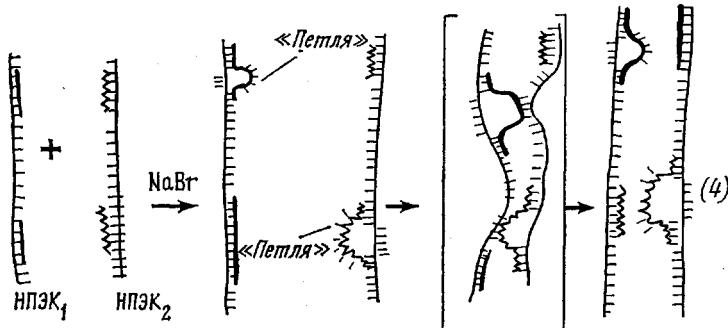
Выше было отмечено, что добавление 5,6-ионена приводит к весьма незначительному снижению интенсивности люминесценции. Это следует из кривой 2 рис. 5, которая отражает зависимость I/I_0 от концентрации NaBr для НПЭК₁^{*} (ПМАNa⁺ – ионен) состава $\phi=0,33$. Начальная величина I/I_0 в бессолевом растворе составляет всего 0,9, а минимальная 0,83 (ср. с кривой 1 для НПЭК₂^{*} состава $\phi=0,17$). На кривых 1 и 2 наблюдается подъем в области больших концентраций соли $>0,25$ моль/л, величины I/I_0 стремятся к 1 при возрастании концентрации NaBr. Это, очевидно, обусловлено кооперативным разрушением НПЭК и, в конечном счете, диссоциацией на отдельные полиэлектролиты; в этой же области значений концентраций NaBr происходит растворение ПЭК.

Известно, что введение солей в растворы НПЭК приводит к фазовому разделению в таких системах [6, 11]; на кривых рис. 5 крестиками обозначены точки, в которых наблюдается разделение фаз для изученных систем. Левее и правее этих точек системы остаются гомогенными, в интервале значений концентрации NaBr, расположенных между этими точками, системы гетерофазны. Особенности фазовых разделений в растворах НПЭК подробно рассмотрены в наших работах [6, 11]. Отметим только, что разделение фаз не сопровождается заметным изменением характера зависимости I/I_0 от концентрации NaBr.

Обратимся теперь к поведению смесей НПЭК₁^{*} и НПЭК₂. Кривая 3 рис. 5 соответствует смеси равных объемов растворов НПЭК₁^{*} и НПЭК₂ состава $\phi=0,33$ каждый. Реакция между этими НПЭК описывается схемой (3), которая предполагает, что в конечном счете в среднем 17% ионогенных групп ЛПЭ^{*} и ЛПЭ должны быть оккупированы ПВП и 17% – 5,6-ионеном. Поэтому можно было бы думать, что люминесценция конечного продукта реакции (3) не должна сильно отличаться от I/I_0 НПЭК₂^{*} состава $\phi=0,17$ (кривая 1). Однако на самом деле I/I_0 смеси бессолевых растворов совпадает с величиной, характерной для исходного раствора НПЭК₁^{*}, т. е. реакции обмена (1) или (3) в этих условиях не происходят, никаких изменений I/I_0 в этом случае не наблюдается в течение нескольких суток. Добавление в смешанные растворы возрастающих количеств соли приводит к прогрессирующему падению I/I_0 . Заметим, что точки на кривой 3 соответствуют временем наблюдения 15–20 мин, в то же время период полупревращения в реакции (3), уменьшающейся при возрастании концентрации NaBr достигает ~ 20 с при $[NaBr]=0,05$ моль/л. Это озна-

чает, что при $[NaBr] > 0,05$ моль/л и указанных временах измерения мы имеем дело с продуктами завершенной реакции обмена. Тем не менее и при этих условиях величины I/I_0 для смеси НПЭК₁* и НПЭК₂ оказываются заметно выше, чем величины I/I_0 для НПЭК₂* состава $\phi=0,17$ (ср. кривые 3 и 1) при одних и тех же значениях концентрации NaBr. Это легко объяснить, поскольку в частицах смешанных НПЭК*, изображенных в правой части схемы (3) часть звеньев ЛПЭ* (17%) в отличие от НПЭК₂* состава $\phi=0,17$ оказываются блокированными ионеном, который не является тушителем люминесценции. Состоительность такого объяснения подтверждается совпадением кривых 3 и 1 в области значений концентраций NaBr $> 0,35$, т. е. при таких концентрациях соли, при которых НПЭК₁ уже разрушен, а НПЭК₂ еще существует (ср. правые ветви кривых на рис. 2, а и б). В области малых значений концентраций NaBr $< 0,05$ моль/л точки на кривой 3 соответствуют продуктам незавершенных реакций обмена, это видно из сравнения кривых 3 и 4. Кривая 4 на рис. 5 отвечает смешанному НПЭК*, полученному в результате смещения в кислых средах всех трех компонентов сразу, взятых в тех же соотношениях.

Таким образом, нами впервые изучены реакции обмена, протекающие в водных растворах нестехиометрических полиэлектролитных комплексов, исследованы свойства продуктов таких реакций — НПЭК смешанного состава. Показано, что низкомолекулярные электролиты решающим образом влияют на кинетику межмакромолекулярных реакций. Это хорошо согласуется с высказанными ранее предположениями о механизме таких реакций, включающем стадию образования промежуточных макромолекулярных соединений и предполагающем непосредственный контакт между участвующими в реакции макромолекулярными реагентами [9, 12–15].



Контакт между частицами возникает благодаря взаимодействию свободных участков ЛПЭ одной из частиц с дефектами — «петлями», составленными из последовательностей свободных звеньев БПЭ, принадлежащих другой частице. Очевидно, что продуктивность столкновения соответствующих участков должна возрастать с ростом величины дефекта — «петли». Размер последней, как известно, растет при увеличении ионной силы раствора, поэтому и наблюдается возрастание скорости межмакромолекулярных реакций с ростом концентрации простых солей в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

- Изумрудов В. А., Касацкин В. А., Ермакова Л. Н., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 400.
- Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2719.
- Касацкин В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 84.
- Kabanov V. A., Zezin A. B. In: Soviet Scientific Reviews, Section B. Chemistry Reviews/Ed. Volpin M. E., 1982, v. 4, p. 207.
- Зезин А. Б., Кабанов В. А. Успехи химии, 1982, т. 51, № 9, с. 1447.
- Изумрудов В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Гулляева Ж. Г., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 692.
- Гулляева Ж. Г., Полетаева О. А., Калачев А. А., Касацкин В. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2800.

8. Кабанов В. А., Мустафаев М. И., Блохина В. Д., Агафьева В. С. Молек. биол., 1980, т. 14, № 1, с. 64.
9. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Новикова М. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 339.
10. Kirsh Yu. E., Pavlova N. R., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 3, p. 495.
11. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Изумрудов В. А., Рыжиков С. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 6, с. 1419.
12. Паписов И. М., Недялкова Ц. И., Аврамчук Н. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2003.
13. Кабанов В. А. Pure Appl. Chem. Macromolec. Chem., 1973, v. 8, № 2, p. 121.
14. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
15. Изумрудов В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1972.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.III.1983

**INTERMACROMOLECULAR EXCHANGE REACTIONS
WITH PARTICIPATION OF WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTE
COMPLEXES OF VARIOUS CHEMICAL COMPOSITION**

Izumrudov V. A., Savitskii A. P., Zezin A. B., Kabanov V. A.

S u m m a r y

The exchange reactions in tri-component mixtures of polyelectrolytes containing two various polycations and a polyanion have been studied. In neutral water-salt solutions the equilibrium of the exchange reaction is displaced in direction of formation of soluble polycomplex having the same composition as a mixture of polyelectrolytes. In the absence of a low-molecular electrolyte the exchange reaction practically does not proceed, while in solutions of simple salts even of small concentration the period of semitransformation does not exceed several seconds.