

УДК 541 (183.12+64)

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

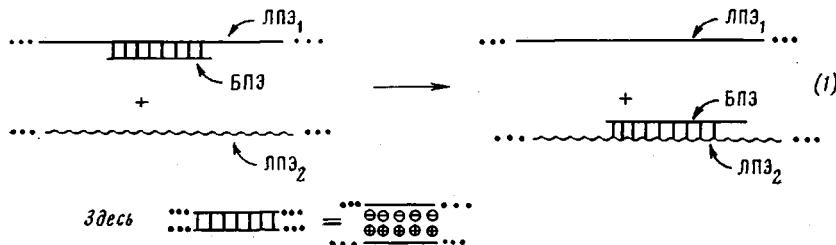
Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А.

Изучена реакция межмакромолекулярного замещения в трехкомпонентных смесях полиэлектролитов, содержащих два различных полианиона и поликалион. Показано, что продуктами реакции замещения являются ассоциированные частицы, содержащие все три макромолекулярных компонента. Установлен состав и строение образующихся частиц, предложен механизм реакции интерполиэлектролитного замещения.

Изучение кинетики и механизма интерполиэлектролитных реакций имеет важное значение для оптимизации применений полиэлектролитных комплексов (ПЭК) в качестве материалов (связующих, сорбентов, мембранных и т. д.), а также для понимания механизмов функционирования биологических макромолекул и для интерпретации физиологической активности полиэлектролитов.

Ранее обнаружили и описали реакции интерполиэлектролитного обмена и замещения [1–3], протекающие в гомогенных водных средах с участием нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК). НПЭК получаются в результате взаимодействия в растворе противоположно заряженных полионов, различающихся степенями полимеризации (P), при этом относительно высокомолекулярный полиэлектролит, называемый лиофилизирующим (ЛПЭ), присутствует в избытке по сравнению с относительно низкомолекулярным блокирующими полиэлектролитом (БПЭ) [4, 5]. Благодаря растворимости в воде НПЭК служат удобными объектами для изучения интерполиэлектролитных реакций.

Настоящая работа посвящена изучению интерполиэлектролитных реакций замещения, протекающих по схеме



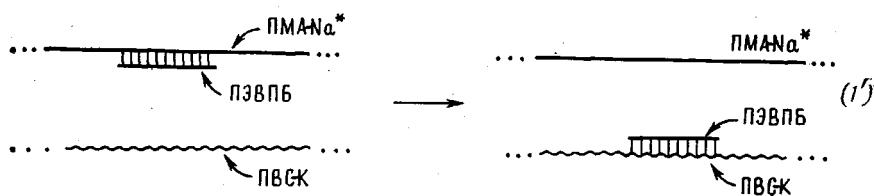
Реакция (1) заключается в «переселении» цепей БПЭ из исходных частиц НПЭК на вводимые в реакционную систему свободные цепи ЛПЭ₂, которые отличаются по химической природе от цепей ЛПЭ₁, включенных в частицы исходного НПЭК. Движущая сила такого переселения возникает, если сродство БПЭ к добавленному ЛПЭ₂ выше, чем сродство к ЛПЭ₁. В результате реакции (1) цепи ЛПЭ₂ замещают цепи ЛПЭ₁ в частицах поликомплекса.

Пример реакции замещения, протекающей по схеме (1), уже описан в работе [6]. Роль БПЭ в исходном НПЭК играл нефракционированный поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭВИБ), $\bar{P}_w=40$, ЛПЭ₁ – полиметакрилат натрия (ПМА-На), $\bar{P}_w=3000$, ЛПЭ₂ – полиэтиленсульфонат

натрия (ПЭС-На), $\bar{P}_n=1200$. Было показано, что ПЭС-На практически количественно вытесняет ПМА-На из его НПЭК с ПЭВПБ. Это следовало непосредственно из факта образования нерастворимого стехиометрического ПЭК (ПЭС-На — ПЭВПБ) в результате добавления к раствору исходного НПЭК (ПМА-На — ПЭВПБ) раствора ПЭС-На.

В настоящей работе изучена реакция (1) с участием в качестве БПЭ фракционированного ПЭВПБ, $\bar{P}_w=100$. В качестве ЛПЭ₁, как и в первом примере, использовали ПМА-На, $\bar{P}_w=3000$, а в качестве ЛПЭ₂ — поливинилсульфат калия (ПВС-К), $\bar{P}_w=1300$. В этом варианте реакция (1) в широком интервале изменения состава исходной реакционной смеси не сопровождается фазовым разделением, что открывает возможности применения физико-химических методов исследования растворов полимеров.

Для изучения реакции (1) был применен метод тушения люминесценции. В опытах по тушению люминесценции использовали меченные антрацильными метками цепи ПМА-На* [3]. Функцию тушителя люминесценции выполняют пиридиниевые группы ПЭВПБ [7]. Эта реакция может быть представлена схемой



В работе использовали полиметакриловую кислоту (ПМАК) степени полимеризации $\bar{P}_w=3000$ [5], ПВС-К фирмы «Serva» (ФРГ), $\bar{P}_w=1300$ и ПЭВПБ, $\bar{P}_n=100$. ПЭВПБ получали исчерпывающим алкилированием фракционированного из смеси метanol — этилацетат образца поли-4-винилпиридинина. Образец люминесцентно меченой ПМАК* — радикальной сополимеризацией метакриловой кислоты с 9-антрацилметакрилатом в бензоле. Выделяющийся в результате сополимеризации осадок ПМАК* отделяли, промывали бензолом и сушили в вакууме. По данным УФ-спектроскопии в ПМАК* содержалось в среднем 2 метки на 1000 звеньев полимера. Аналогично синтезировали меченую порфирином ПМАК**, содержащую в среднем 1 метку на 2000 звеньев цепи. Распределение полиэлектролитов по частицам НПЭК изучали с помощью аналитической ультрацентрифуги «Вескап» (США) с шлирен-оптикой и в сканирующем варианте, как описано в работе [6]. За протеканием реакции замещения следили по изменению интенсивности люминесценции растворов с помощью спектрофлуориметра «Hitachi MPF4» (Япония). Вязкость растворов полимеров и их смесей измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25°, время истечения растворителя составляло $89 \pm 0,1$ с. Все исследования проводили при 25° и pH 10, т. е. в условиях, когда ПМАК существует в виде натриевой соли ПМА-На.

На рис. 1 приведена зависимость относительной интенсивности люминесценции, I/I_0 , от состава реакционной смеси $z=[\text{ПВС-К}]:[\text{ПЭВПБ}]$, выраженного в виде отношения количества звеньев ЛПЭ₂ к количеству звеньев БПЭ в реакционной смеси. I_0 — интенсивность люминесценции раствора свободного меченого ПМА-На* той же концентрации, что и его концентрация в реакционной смеси. I — интенсивность люминесценции реакционной смеси, измеренная по истечении >10 ч после смешения реагентов. Ниже будет показано, что такое время вполне достаточно для завершения реакции (1'). Состав исходного НПЭК φ выражается отношением количества звеньев БПЭ к количеству звеньев ЛПЭ, в НПЭК, в данном случае $\phi = [\text{ПЭВПБ}]:[\text{ПМА-На}] = 0,33$. Из рис. 1 следует, что введение ПВС-К в растворы НПЭК*, содержащего меченный ПМА-На*, сопровождается ростом I/I_0 . Это однозначно свидетельствует о замене интерполиэлектролитных ионных связей между звеньями ПМА-На* и ПЭВПБ в исходном НПЭК* на ионные связи ПВС-К — ПЭВПБ, т. е. о протекании реакции (1'), а значит, и (1) в изучаемой гомогенной системе. Реакция (1') идет практически до конца, поскольку в точке, отвечающей эквивалентному соотношению ЛПЭ₂ и БПЭ ($z=1$), величина I/I_0 стремится к единице. Метод тушения люминесценции в описанном выше варианте использованами [3] также для изучения кинетики реакции (1').

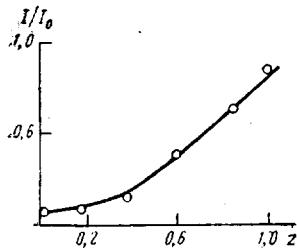


Рис. 1

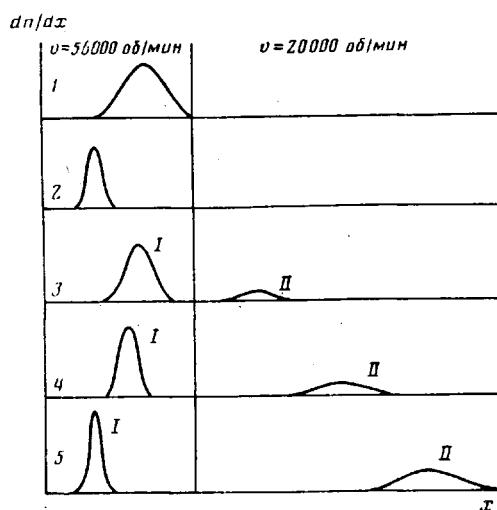


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения относительной интенсивности люминесценции I/I_0 раствора смеси НПЭК (ПМА-На – ПЭВПБ) и ПВСК от состава смеси $z=[\text{ПВСК}]:[\text{ПЭВПБ}]$:

Рис. 2. Седиментограммы растворов НПЭК ($\phi=0,33$) (1), ПВСК (2) и их смесей состава $z=0,2$ (3), $0,4$ (4) и $0,8$ (5)

Рис. 3. Зависимость изменения удельной вязкости $\eta_{уд}$ растворов смеси НПЭК (ПМА-На – ПЭВПБ) и ПВСК от состава смеси z

Результаты изучения реакционных смесей методами скоростной седиментации существенно расширяют представления о строении продуктов интерполиэлектролитной реакции (1). На рис. 2 приведены типичные седиментограммы исходных реагентов (1 и 2) и реакционных смесей, содержащих различные количества ПВС-К (3, 4, 5). На седиментограммах 3, 4 и 5 обнаруживаются два седиментационных пика – медленный I и быстрый II. Компонент I имеет коэффициент седиментации S , несколько меньший по сравнению с S исходного НПЭК (1). Быстро седиментирующий компонент II удается регистрировать лишь при пониженной скорости вращения ротора (20 000 об/мин по сравнению с обычной 56 000 об/мин). Компонент II обнаруживается на седиментограммах реакционных смесей даже при относительно малом содержании в них ПВС-К, т. е. уже при значениях $z \geq 0,1$. Площадь седиментационного пика II растет при увеличении содержания в реакционной смеси ЛПЭ₂ (ПВС-К) вплоть до эквивалентного по отношению к БПЭ, что отвечает $z=1$. Это видно при сравнении седиментограмм 3, 4 и 5.

Увеличение содержания компонента II в реакционной смеси сопровождается заметным возрастанием удельной вязкости $\eta_{уд}$ системы. Это показано на рис. 3, на котором приведена зависимость $\eta_{уд}$ от состава смеси z . Возрастание $\eta_{уд}$ при накоплении фракции II, характеризующейся относительно высоким значением S , свидетельствует о том, что масса частицы типа II превышает массу каждого из исходных реагентов (ПВС-К и НПЭК), т. е. что они представляют собой некие ассоциаты.

Для установления строения частиц I и II необходимо прежде всего иметь представление об их составе. О распределении ПЭВП по фракциям I и II свидетельствуют седиментограммы, полученные сканированием в области полосы поглощения пиридиниевых групп ($\lambda_1=270$ нм). Меченный порфирином ПМА-На** имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом при $\lambda_2=410$ нм. Эти две полосы при $\lambda_1=270$ нм и $\lambda_2=410$ нм, как следует из анализа спектров соответствующих соединений, не перекрыва-

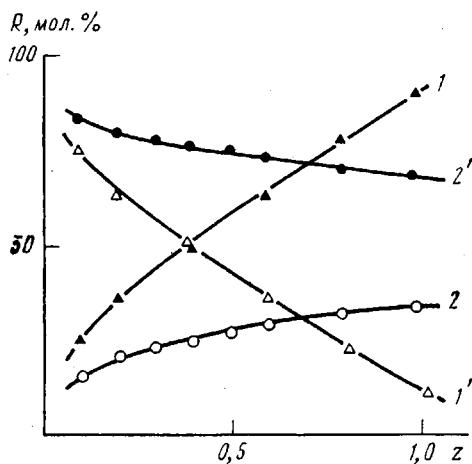


Рис. 4

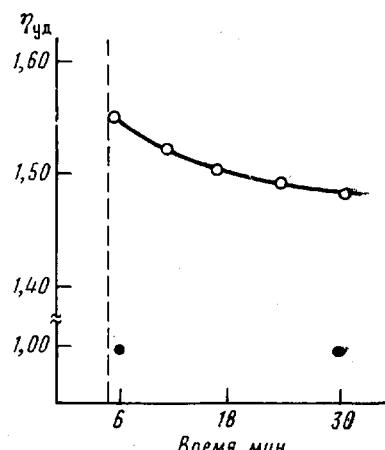


Рис. 5

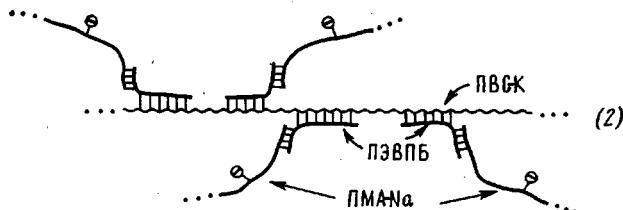
Рис. 4. Зависимость изменения относительного содержания звеньев ПЭВПБ (1, 1') и ПМА-На^{**} (2, 2') в компонентах II (1 и 2) и I (кривые 1' и 2'') от состава смеси z .

Рис. 5. Изменение удельной вязкости η_{sp} раствора смеси НПЭК (ПМА-На – ПЭВП), $\phi=0,33$ и ПВС-К во времени. [ПЭВПБ]=[ПВС-К]=0,003 осново-моль/л, 25°. Пояснения в тексте

ются. Поэтому для независимого определения распределения ПЭВПБ и ПМА-На^{**} среди частиц I и II нами использовано попаременное сканирование раствора в ячейке при указанных длинах волн. Опыты проводили в тех же условиях, что и обычные седиментационные измерения со шлирен-оптикой.

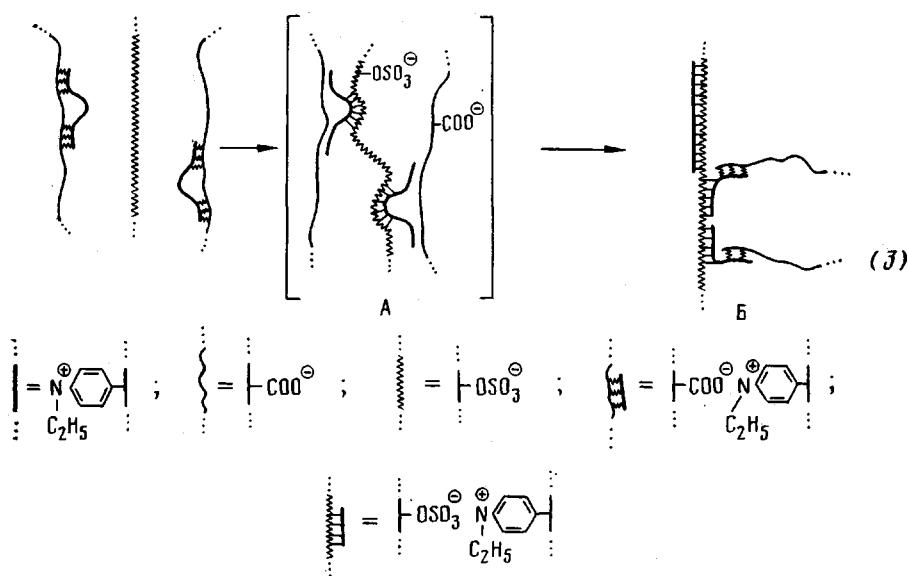
На рис. 4 приведены кривые распределения ПЭВПБ и ПМА-На^{**} в компонентах I и II. Видно, что ЛПЭ₁ и БПЭ обнаруживаются в обеих фракциях. При этом по мере добавления ПВС-К к НПЭК^{**} содержание как ПМА-На^{**}, так и ПЭВПБ растет в быстро седиментирующем пике II и соответственно падает в пике I. При этом отношение ПЭВПБ и ПМА-На^{**} в компоненте II растет, а в I падает по сравнению с исходным НПЭК^{**}. Судя по данным обычной скоростной седиментации, приведенным ранее, вводимый в реакцию ЛПЭ₂ – ПВС-К также накапливается в быстро седиментирующей фракции II – площадь этого пика растет при добавлении к системе ПВС-К, а пика I – падает.

Таким образом, продукт реакции замещения (1) содержит все три макромолекулярных компонента: ПМА-На^{**}, ПЭВПБ и ПВС-К. Это хорошо согласуется с высказанными в работе [6] представлениями об образовании смешанных ПЭК в реакции (1). Схематически фрагмент частицы смешанного ПЭК можно изобразить следующим образом:



Такие ассоциаты удерживаются в растворе благодаря наличию в них значительного количества свободных отрицательно заряженных участков цепей ПМА-На. Полианионы ПМА-На удерживаются в таких частицах благодаря электростатическому взаимодействию с участками поликатионов ПЭВПБ, связанными одновременно с полианионами ПВС-К.

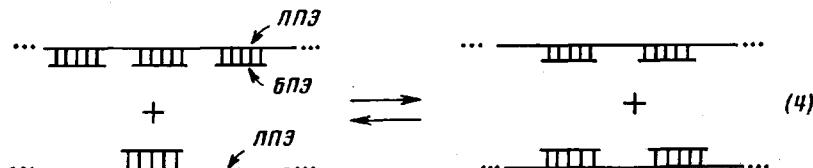
Механизм образования смешанных ПЭК предложен в работе [3] на основании изучения кинетики интерполиэлектролитного замещения



Смешанные ПЭК, изображенные на схеме (3), являются продуктами Б такой реакции.

Важную информацию о превращениях частиц Б дают проведенные исследования кинетики изменения вязкости реакционных смесей. На рис. 5 приведена зависимость удельной вязкости от времени для растворов смесей НПЭК (ПМА-На — ПЭВПБ) состава $\phi=0,33$ и ПВС-К в 0,025 м. NaCl, в которых концентрации ПЭВПБ и ПВС-К совпадают и равны 0,003 осно-во-моль/л. В этих условиях реакция (1), если судить по данным измерения интенсивности люминесценции [3], завершается за доли секунды. Таким образом, первая точка на рис. 5, измеренная через 5 мин после смешения реагентов, отвечает завершенной реакции (1). В то же время $\eta_{уд}$ реакционной смеси оказывается значительно выше, чем аддитивная величина $\eta_{уд}$, отмеченная темными точками на рисунке. Это является следствием образования ассоциированных частиц, в которых почти все звенья введенного в реакцию ПВС-К образуют ионные связи с пиридиниевыми группами ПЭВПБ, первоначально включенного в НПЭК (ПМА-На — ПЭВПБ).

Из того же рис. 5 видно, что с течением времени образовавшиеся в результате реакции (1) ассоциированные частицы диспергируются — удельная вязкость растворов снижается во времени и стремится к некоторому предельному значению, которое достигается через ~ 10 ч после смешения реагирующих компонентов. Существенно, что время, необходимое для диспергирования крупных ассоциатов частиц ПЭК, включающих все три макромолекулярные компонента, и превращения их в меньшие, но все еще ассоциированные частицы, хорошо соответствует временем, достаточным для завершения обменных реакций [8]. Последние заключаются в переносе цепей БПЭ из одних частиц НПЭК в другие, построенные из тех же макромолекул, но имеющие отличный состав. Эти реакции также протекают по контактному механизму и изображаются схемой



В условиях проведения эксперимента (0,025 м. NaCl, 25°, pH 10) реакции (4) завершаются в течение немногих часов [8], т. е. почти за то же время, в течение которого $\eta_{уд}$ реакционных смесей достигает предельного значения. Таким образом, наблюдаемый нами процесс реконструирования смешанного ПЭК можно представить схемой

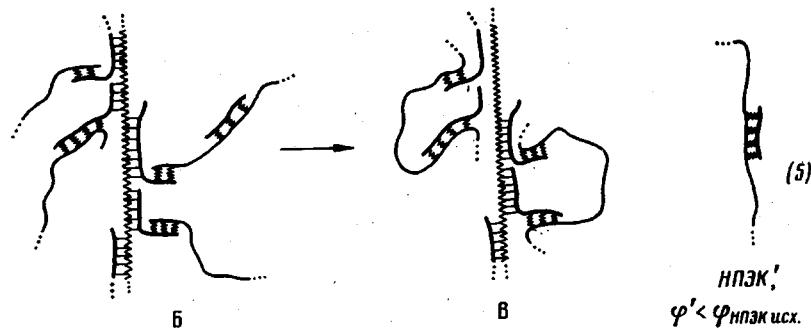


Схема (5) предполагает, что в образовавшихся вначале ассоциированных частицах Б, включающих все три полимерных компонента, происходят обменные реакции с участием ПМА-На и ПЭВПБ. В результате значительная часть цепей ПМА-На высвобождается из частиц такого смешанного комплекса и выделяется в раствор вместе с некоторой долей ПЭВПБ в виде частиц НПЭК, обедненных БПЭ по сравнению с исходным НПЭК. Эти же реакции обусловливают разрушение сетки, образованной солевыми связями между звеньями полианионов и ПЭВП-поликатионов и приводят к диспергированию крупных ассоциатов. И тот и другой процесс сопровождается, очевидно, увеличением энтропии системы. Тем не менее некоторая, хотя и незначительная, часть цепей ПМА-На остается включенной в образовавшиеся в результате реакции замещения (1) частицы ПЭК. Они могут удерживаться в ПЭК за счет солевых связей, образуемых ПМА-На со свободными участками поликатионов ПЭВПБ, как показано на схеме (5). Именно эти цепи ПМА-На препятствуют осаждению ассоциированных частиц полиэлектролитного комплекса ПВС-К – ПЭВПБ, имеющих почти стехиометрический состав.

Причины возникновения таких смешанных ПЭК остаются не вполне ясными. Возможно, образование более или менее протяженных участков из звеньев ПЭВП, благодаря которым полиметакрилатные анионы удерживаются в продуктах реакции (1), является следствием высоких скоростей реакции замещения контактов ПМА-На – ПЭВПБ на контакты ПЭВП – ПВС-К. При этом возникают неравновесные структуры, образованные ассоциированными тройными ПЭК. Эволюция таких частиц осуществляется миграцией цепей ПМА-На. Напротив, цепи ПВС-К, образующие с ПЭВПБ очень прочный ПЭК, оказываются практически иммобилизованными в таких частицах, и возникающие в результате реакции замещения (1) неравновесные ассоциаты весьма стабильны.

Высказанные соображения согласуются с данными о влиянии простых солей на состояние продуктов реакции (1). Введение NaCl в значительных концентрациях ($>0,33 \text{ м.}$) приводит к выделению из реакционной смеси осадка стехиометрического двойного полиэлектролитного комплекса ПВС-К – ПЭВП, который не содержит в своем составе ПМА-На. Об этом свидетельствуют результаты анализа надосадочной жидкости методом спектрофотометрии и потенциометрией. В ней обнаруживается практически весь ПМА-На, введенный в состав исходного НПЭК, и только следы ПЭВП.

Из рассмотренных выше данных следует, что при значительно меньших концентрациях NaCl, при которых проводили опыты ($\approx 0,025 \text{ м.}$), реакции замещения (1) уже идут с очень высокими скоростями и завершаются в течение долей секунды. Увеличение концентрации NaCl до 0,1 м. не приводит к видимым изменениям в реакционной системе, хотя при таких концентрациях NaCl и обменные реакции (4) также проходят за доли секунды [8]. Только значительное повышение концентрации NaCl (до 0,2–0,3 м.) существенно изменяет поведение системы. При таких концентрациях соли, как следует из работы [6], происходит значительное изменение состояния двойных водорастворимых НПЭК, образованных полисульфокислотами, играющими роль ЛПЭ, и ПЭВПБ (БПЭ). Его механизм состоит в перегруппировке внутричастичных интерполиэлектролитных соле-

вых связей. Повышение подвижности участков цепей ПВС-К и ПЭВП в частицах Б и В, показанных на схеме (5), обусловливает переход системы в равновесное состояние. Состоянию равновесия соответствует существование в системе нерастворимого двойного полиэлектролитного комплекса ПВС-К — ПЭВПБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 6. С. 1408.
2. Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1724.
3. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 404.
4. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
5. Изумрудов В. А., Касаикин В. А., Ермакова Л. Н., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 400.
6. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Новикова М. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 339.
7. Павлова Н. Р., Кирич Ю. Э., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2062.
8. Izumrudov V. A., Savitsky A. P., Bakeev K. N., Zezin A. B., Kabanov V. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. S. 709.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.XII.1985

FEATURES OF THE INTERPOLYELECTROLYTE SUBSTITUTION REACTION

Izumrudov V. A., Bronich T. K., Zezin A. B., Kabanov V. A.

Summary

The reaction of intermacromolecular substitution in tricomponent mixtures of polyelectrolytes containing two various polyanions and one polycation has been studied. The products of the substitution reaction are shown to be associated particles containing all three macromolecular components. The composition and structure of formed particles are determined and the mechanism of the reaction of interpolyelectrolyte substitution is proposed.