

са и увеличивается его мутность. Следует отметить, что кривые потенциометрического титрования, приведенной вязкости и мутности растворов поликомплекса, имеют перегиб, определяющий состав полученных ассоциатов, который соответствует мольному соотношению ПАА и КМЦ, равному 0,8 : 1. Данное соотношение, по-видимому, можно объяснить тем, что только часть звеньев карбоксиметилцеллюлозы находится в протонированном состоянии и участвует в образовании водородных связей.

Результаты анализа ИК-спектров индивидуальных полимеров и их смеси подтверждают наличие взаимодействия между карбоксильными группами КМЦ и амидными группами ПАА. Об этом свидетельствует смещение полосы поглощения 1640 см^{-1} , присущей в спектре ПАА и характеризующей деформационные колебания N—H, в область более высоких частот и сдвиг полосы 1600 см^{-1} (колебания карбоксильных групп КМЦ) в низкочастотную область спектра (рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность образования в слабокислой среде интерполимерного комплекса ПАА — КМЦ за счет водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977. 264 с.
2. Можейко Ф. Ф., Крутъко Н. П., Воробьева Е. В., Авилов В. Н. А. с. 1151532 СССР // Б. И. 1985. № 15. С. 68.
3. Александрович Х. М., Можейко Ф. Ф., Коршук Э. Ф., Маркин А. Д. Физико-химия селективной флотации калийных солей. Минск, 1983. 271 с.
4. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 954.
5. Баджай У. Д. Н., Мицра Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1720.
6. Руководство к практическим работам по коллоидной химии/Под ред. Григорьева О. Н. 2-е изд. М.; Л., 1964. 332 с.
7. Можейко Ф. Ф. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: ИОНХ АН БССР, 1968. 25 с.
8. Барановский В. Ю., Казарин Л. А., Литманович А. А., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1480.

Институт общей и неорганической химии АН БССР

Поступила в редакцию
10.XI.1987

УДК 541(64+49):539.199

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИЦЕЛЛ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМОНОЛАУРАТА МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ

Барановский В. Ю., Гнатко Н. Н., Касаикин В. А.,
Паписов И. М., Кабанов В. А.

Известно, что полимеры в растворах способны взаимодействовать с поверхностью-активными веществами (ПАВ), причем в таком взаимодействии могут участвовать как ионогенные, так и незаряженные молекулы и мицеллы ПАВ [1—4]. В частности, поликарбоновые кислоты, такие, как полиметакриловая (ПМК) и полиакриловая, в водных растворах образуют растворимые комплексы с октилфениловыми [5] и алкиловыми эфирами полиэтиленгликоля [6] и полиэтиленгликольмонолауратом (ПЭГМЛ) [7].

Взаимодействие поликислот с ПЭГМЛ осуществляется за счет связывания карбоксильных групп поликислот с цепочками ПЭГ, входящими в состав молекул ПАВ и находящимися на поверхности мицелл [7], т. е. в определенном смысле аналогично взаимодействию поликислоты, с линейными макромолекулами ПЭГ [8]. Однако короткие цепи ПЭГ, химически связанные с ядрами мицелл, ведут себя как высокомолекулярный ПЭГ, что является одной из причин большей устойчивости подобных комплексов в сравнении с комплексами поликислот и свободных цепей ПЭГ такой же или даже большей, чем в молекуле ПЭГМЛ, длины [7]. Кроме того, изменение параметров, характеризующих процесс комплексообразования (в частности, вязкости и pH растворов), указывают на более сложный характер взаимодействия по сравнению с взаимодействием линейных макромолекул друг с другом [7, 9].

С целью получения информации об особенностях комплексообразования в системе ПАВ — поликислота в настоящей работе методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге исследован характер распределения мицелл ПЭГМЛ по макромолекулам ПМК в водном растворе при различных составах смесей ПМК + ПЭГМЛ, а также изучено гидродинамическое поведение частиц комплекса ПМК·ПЭГМЛ и его молекулярно-массовые характеристики.

ПМК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в бензоле, используя ДАК в качестве инициатора. Полимер фракционировали по методу [10]. В опытах использовали фракцию с $M_w=2 \cdot 10^5$, определенной методом светорассеяния.

ПЭГМЛ с ММ блока ПЭГ, равной 600, фирмы «Шухарт» (ФРГ) дополнительной очистке не подвергали. ММ мицелл находили методом светорассеяния на приборе ФПС-2. Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре типа DR-48 фирмы «Шимадзу» (Япония). ММ мицелл составила $1,0 \cdot 10^5$.

Опыты по скоростной седиментации проводили в ультрацентрифуге «Бэкман» с двумя ячейками при 20° . Вискозиметрические измерения проводили в капиллярном вискозиметре типа Уббелоде. pH растворов измеряли на pH-метре pH-121 со стеклянным и хлоркалиевым электродами. Концентрация ПЭГМЛ в исследуемых растворах всегда была выше ККМ = $2 \cdot 10^{-2}$ г/л (определенна в работе [7]).

Нужный состав смеси ПМК+ПЭГМЛ получали смешением растворов чистых компонентов в соответствующей пропорции. Экспериментальные результаты не зависели от порядка смешения реагентов.

На рис. 1 приведены зависимости pH и удельной вязкости η_{ud} водных растворов смесей ПМК с ПЭГМЛ от весового соотношения компонентов $\phi = \text{ПЭГМЛ}/\text{ПМК}$.

Повышение pH раствора при увеличении содержания ПЭГМЛ до $\phi=2$ обусловлено ассоциацией макромолекул ПМК с мицеллами ПЭГМЛ за счет водородных связей между COOH-группами ПМК и атомами кислорода цепочек ПЭГ, находящимися на поверхности мицелл, так же, как и при ассоциации ПМК с ПЭГ [7, 9].

При $\phi=2$ η_{ud} имеет минимальное, а pH максимальное значения. Увеличение концентрации ПЭГМЛ до $\phi=5-6$ приводит к некоторому возрастанию η_{ud} и понижению pH, что, как будет показано ниже, связано с дальнейшей ассоциацией вводимого в раствор ПЭГМЛ с уже имеющимся комплексом (ПМК·ПЭГМЛ).

Значения η_{ud} и pH растворов смесей компонентов, устанавливающиеся после смешения реагентов, не зависят от порядка смешения и не изменяются во времени. Это позволяет рассматривать седиментограммы, полученные методом скоростной седиментации, как качественные картины, характеризующие равновесное состояние системы.

На рис. 2 приведены седиментограммы водных растворов ПМК, ПЭГМЛ и их смесей различного состава.

При добавлении ПЭГМЛ к раствору ПМК при $\phi < 2$ на седиментограммах (рис. 2, *a*, *e*) имеются два пика. Площадь пика медленной фракции с повышением концентрации ПЭГМЛ уменьшается, а площадь пика быстрой фракции увеличивается. Пик медленной фракции соответствует по скорости седиментации чистой ПМК. Уменьшение его площади по мере увеличения ϕ обусловлено связыванием свободной ПМК в комплекс с ПЭГМЛ. Пик быстрой фракции логично отождествить с образовавшимся в растворе комплексом (ПМК·ПЭГМЛ), поскольку скорость седиментации чистых ПЭГМЛ и ПМК существенно ниже, чем скорость седиментации быстрой фракции.

При $\phi=2$, что соответствует минимуму на кривой зависимости η_{ud} от ϕ на рис. 1, пик свободной ПМК исчезает и на седиментограмме (рис. 2, *d*) наблюдается только один пик. После достижения полного связывания свободной ПМК в комплекс дальнейшее увеличение концентрации ПЭГМЛ в растворе (рис. 2, *e*) сопровождается

дополнительным связыванием ПЭГМЛ с уже сформировавшимся комплексом. При этом на кривой зависимости η_{ud} от φ возрастает η_{ud} .

Увеличение концентрации ПЭГМЛ до соотношения $\varphi=4$ (рис. 2, ж) приводит к появлению новой фракции частиц. Более быстрая фракция представляет собой комплекс ПМК-ПЭГМЛ, а более медленная — свободный ПЭГМЛ (ср. седиментограммы ж-и с б на рис. 2). Дальнейшее увеличение концентрации мицелл приводит к росту площади пика более медленной фракции (рис. 2, з, и). Иными словами, в си-

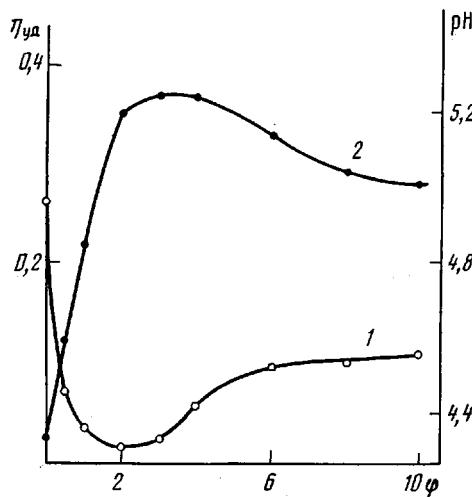


Рис. 1

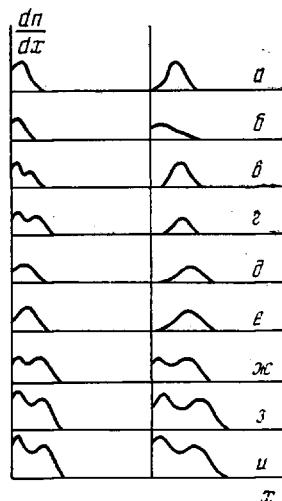


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости η_{ud} (1) и pH (2) водных растворов смесей ПМК+ПЭГМЛ от соотношения компонентов φ . Концентрация ПМК 0,1 г/дл, 25°

Рис. 2. Седиментограммы растворов ПМК (а), ПЭГМЛ (б) и их смесей (в-и) при $\varphi=0,5$ (в), 1 (г), 2 (д), 3 (е), 4 (ж), 5 (з) и 10 (и). Скорость вращения ротора 56 000 об/мин. По оси ординат — градиент показателя преломления dn/dx , по оси абсцисс — расстояние от центра вращения ротора x в условных единицах. Везде концентрация ПМК 0,3 г/дл, 20°. Время центрифугирования 12,6 (а); 41,93 (б); 1,55 (в); 8,40 (г); 12,55 (д, е); 35,55 (ж) и 41,84 (з, и). Концентрация ПЭГМЛ в опыте б 0,5 г/дл

стеме происходит накопление свободных мицелл. Этот результат находится в соответствии с данными вискозиметрии: медленный рост η_{ud} при увеличении концентрации ПЭГМЛ в растворе, видимо, также связан с накоплением свободных мицелл.

Существенным является вопрос о характере распределения мицелл ПЭГМЛ по макромолекулам ПМК при избытке последних ($\varphi < 2$). Анализ седиментограммы смесей ПМК+ПЭГМЛ (рис. 2, в, г) указывает, что в системе имеются две фракции частиц: свободные макромолекулы ПМК и частицы комплекса с максимальной (или близкой к максимальной) при данных условиях степенью заполнения ПМК мицеллами ПЭГМЛ. Аналогичная картина распределения по принципу «все или ничего» впервые наблюдалась в реакции комплексообразования высокомолекулярной ПМК с линейными относительно короткими цепочками ПЭГ в водных растворах в их нестехиометрических смесях при избытке ПМК [11, 12].

В работе [13] было показано, что в реакции комплексообразования между кватернизованным поли-4-винилпиридином (поликатион) и отрицательно заряженными белковыми глобулами бычьего сывороточного альбумина при избытке поликатиона также реализуется распределение по принципу «все или ничего», при котором в системе присутствуют только свободные макромолекулы поликатиона и частицы комплекса с максимально возможной степенью заполнения поликатиона глобулами альбумина. Как полагают авторы работы [13], движущая сила, вызывающая диспропорционирование в этой системе, обусловлена взаимодействием сорбированных одной цепочкой поликатиона глобул альбумина при их стыковке друг с другом.

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента седиментации S комплекса ПМК-ПЭГМЛ от состава раствора. Хотя точность определения S

невелика (из-за быстрого уширения и размывания пика комплекса на седиментограммах), можно утверждать, что величина S резко уменьшается с увеличением φ при $\varphi > 2$. При малых φ величина S для комплекса ПМК·ПЭГМЛ составляет ~ 20 — 25 Св. Такое высокое значение S , по-видимому, связано с агрегацией частиц комплекса. При увеличении концентрации ПЭГМЛ в растворе S комплекса уменьшается. Это, вероятно, объясняется следующим. Частицы комплекса ПМК·ПЭГМЛдерживаются в растворе благодаря наличию свободных, не связанных с ПЭГ участков (петель) поликислоты. В таких петлях содержатся ионизованные и неионизованные карбоксильные группы. Степень ионизации ПМК в петлях зависит от pH раствора, возрастая с увеличением последнего. При изменении φ от 0 до 2 pH раствора смеси ПМК + ПЭГМЛ возрастает (рис. 1). Следовательно, увеличивается и степень диссоциации карбоксильных групп в петлях комплекса. Это должно приводить к понижению устойчивости ассоциатов частиц комплекса из-за возрастания электростатического отталкивания одноименно заряженных групп COO^- в петлях. Уменьшение S частиц комплекса и является следствием распада ассоциатов, имеющих большую ММ и высокое значение S . Ниже будет приведено экспериментальное подтверждение отсутствия значительных ассоциатов при $\varphi = 2$, полученное методом светорассеяния.

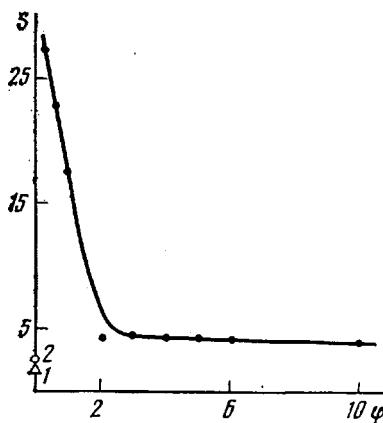


Рис. 3. Зависимость S комплекса ПМК·ПЭГМЛ от φ . На оси ординат отложены значения S мицелл ПЭГМЛ (1) при концентрации 0,5 г/дл и макромолекул ПМК (2). Концентрация ПМК 0,3 г/дл, 20° .

ПЭГМЛ с комплексом ПМК·ПЭГМЛ при $\varphi > 2$ не приводит к заметному изменению S . Ожидаемое увеличение S за счет возрастания ММ частиц комплекса, по-видимому, нивелируется конформационными изменениями комплекса, о которых свидетельствует увеличение η_{ud} при $\varphi > 2$, а также некоторое понижение pH (рис. 1).

Как следует из седиментограмм, растворы смесей ПМК + ПЭГМЛ с $\varphi = 2$ и $\varphi = 3$ содержат только частицы комплекса ПМК·ПЭГМЛ и не содержат свободных компонентов. Это позволяет использовать метод светорассеяния для определения ММ комплексных частиц.

Полученные зависимости $K \cdot c / R_0 = 90^\circ$ (где K — оптическая постоянная, $R_0 = 90^\circ$ — отношение Рэлея, c — концентрация комплекса) от концентрации комплекса в интервале $c = 0,02$ — $0,3$ г/дл имеют линейный характер, что указывает на отсутствие заметной диссоциации комплекса в исследованном интервале концентраций. Аналогичные линейные зависимости $K \cdot c / R_0 = 90^\circ$ от c были получены и для растворов чистых компонентов — мицелл ПЭГМЛ и ПМК.

В таблице приведены молекулярные массы ПМК, мицелл ПЭГМЛ и комплексов ПМК·ПЭГМЛ составов $\varphi = 2$ и $\varphi = 3$, а также вторые вириальные коэффициенты A_2 соответствующих растворов, полученные из зависимостей $K \cdot c / R_0 = 90^\circ$ от c . Из данных таблицы следует, что при $M_w = 1,0 \cdot 10^6$ мицеллы ПЭГМЛ должны содержать ~ 120 цепочек ПАВ.

ММ частиц комплекса ПМК·ПЭГМЛ при $\varphi = 2$ составляет $9,0 \cdot 10^4$. Допустим, что в одну частицу комплекса входит в среднем \bar{n} макромолекул ПМК, ММ которых составит $200\,000\bar{n}$ и \bar{m} мицелл ПЭГМЛ, чья ММ будет равна $100\,000\bar{m}$. Весовое отношение компонентов ПЭГМЛ/ПМК $\varphi = 2$ означает, что $100\,000\bar{m}/200\,000\bar{n} = \varphi = 2$. Тогда $\bar{m} = 4\bar{n}$, т. е. в одной частице комплекса на одну макромолекулу ПМК приходится 4 мицеллы ПЭГМЛ.

Среднее число макромолекул ПМК, входящих в частицу комплекса, определяется из условия $\bar{m}=4\bar{n}$ и значения ММ комплекса $9 \cdot 10^5$, поскольку $2 \cdot 10^5 \bar{n} + 1 \cdot 10^5 \bar{m} = 9 \cdot 10^5$. Величина $\bar{n}=1,5$, т. е. степень агрегации комплекса при $\varphi=2$ невелика.

ММ комплекса, ПМК, мицелл ПЭГМЛ и вторые вириальные коэффициенты A_2 их водных растворов при 20°

Система	$M_w \cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^4$, м³·моль/кг²
ПМК *	2,0	4,5
ПЭГМЛ	1,0	5,5
ПМК·ПЭГМЛ $\varphi=2$	9,0	2,5
ПМК·ПЭГМЛ $\varphi=3$	6,7	3,1

* Измерено в 0,1 м. водном растворе NaCl.

Для комплекса с $\varphi=3\bar{M}_w=6,7 \cdot 10^5$ и $\bar{n} \approx 1$, $\bar{m} \approx 5$. Это означает, что частица комплекса в среднем содержит одну макромолекулу ПМК и пять мицелл ПЭГМЛ, т. е. при $\varphi=3$ агрегация комплекса отсутствует.

Возрастание второго вириального коэффициента A_2 раствора комплекса ПМК·ПЭГМЛ при увеличении содержания мицелл в нем ($2,5 \cdot 10^{-4}$ м³·моль/кг² при $\varphi=2$ и $3,1 \cdot 10^{-4}$ м³·моль/кг² при $\varphi=3$) связано с возрастанием лиофильности частиц комплекса при ассоциации с дополнительным количеством ПЭГМЛ.

На основании изложенных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что комплексообразование ПМК с мицеллами ПЭГМЛ в водном растворе при возрастании концентрации ПЭГМЛ протекает в два этапа. На первом этапе (при $\varphi < 2$) комплексообразование осуществляется за счет водородных связей между ПМК и цепочками ПЭГ в мицеллах ПЭГМЛ. Этот этап можно назвать специфическим связыванием. При $\varphi < 2$ мицеллы распределяются по макромолекулам ПМК по принципу «все или ничего», образуя достаточно гидрофобные частицы комплекса, склонные к агрегации.

На втором этапе (при $\varphi > 2$) мицеллы ПЭГМЛ адсорбируются на частицах комплекса ПМК·ПЭГМЛ (неспецифическое связывание). Это приводит к лиофилизации частиц комплекса и их максимальному диспергированию с образованием индивидуальных комплексных ассоциатов, включающих одну макромолекулу поликислоты и несколько мицелл ПЭГМЛ. Следует отметить, что на наличие двух различных этапов ассоциации мицелл ПЭГМЛ с ПМК указывают разные тепловые эффекты связывания мицелл с поликислотой [14]; в этой работе было экспериментально показано, что при $\varphi < 2$ комплексообразование протекает с уменьшением энталпии системы, а дополнительная ассоциация мицелл с частицами комплекса при $\varphi > 2$ не сопровождается изменением энталпии.

ЛИТЕРАТУРА

- Фельдштейн М. М., Зезин А. Б., Грагерова И. И. // Биохимия. 1972. Т. 37. № 2. С. 305.
- Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.
- Saito S., Taniguchi T. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1973. V. 50. № 8. P. 276.
- Мусабеков К. Б., Легкунец Р. Б., Пальмер В. Г. // Колloid. журн. 1980. Т. 42. № 6. С. 1189.
- Saito S. // Colloid Polymer Sci. 1979. V. 257. P. 266.
- Saito S., Taniguchi T. // Kolloid-Z und Z. für Polymere. 1971. B. 248. S. 1039.
- Барановский В. Ю., Жданова Н. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 854.
- Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.

9. Барановский В. Ю., Жданова Н. Н., Антипина А. Д., Паписов И. М. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по водорастворимым полимерам и их применению. Иркутск, 1982. С. 96.
10. Липатов Ю. С., Зубов П. И. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С. 88.
11. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Черняк В. Я., Антипина А. Д., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 6. С. 1364.
12. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 2104.
13. Кабанов В. А., Евдаков В. П., Мустафаев М. И., Антипина А. Д. // Молек. биология. 1977. Т. 11. № 3. С. 582.
14. Барановский В. Ю., Гнатко Н. Н., Антипина А. Д., Зенков И. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 10.

Московский автомобильно-дорожный
институт

Поступила в редакцию
10.XI.1987

УДК 541.64:542.952:547.391

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В БЕНЗОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Котлярский И. В., Барановский В. Ю., Этлис В. С.,
Кабанов В. А.

Гомогенная матричная радикальная полимеризация метакриловой кислоты (МК) в водном растворе в присутствии ПЭГ была детально изучена в работах [1—3]. Продуктом полимеризации является поликомплекс между ПЭГ и образующейся полиметакриловой кислотой (ПМК), который имеет эквимольный состав в расчете на осново-моль компонентов. Инициирование полимеризации и первоначальный рост макрорадикала ПМК осуществляются в свободном объеме раствора. Достигнув некоторой критической длины цепи, макрорадикал обретает способность ассоциировать с макромолекулой, образуя поликомплекс, и дальнейший рост цепи ПМК происходит в контакте с ПЭГ (матрицей). При этом проявляется динамический эффект матрицы: скорость полимеризации МК в присутствии ПЭГ уменьшается в 10 раз [2]. Наличие критической длины растущей цепочки ПМК и ее значение доказано и определено в работе [3]. Структурный матричный эффект выражен незначительно: на несколько процентов увеличивается содержание синдио- и уменьшается содержание гетеротриад [2].

Полимеризация МК в бензоле является гетерогенным процессом, и образующаяся ПМК выпадает в осадок. Тем не менее, как доказано, в работе [4], есть основания предполагать, что полимеризация МК в бензоле в присутствии ПЭГ носит матричный характер. В пользу такого предположения свидетельствуют два факта: при любой степени конверсии МК продуктом полимеризации является поликомплекс ПМК·ПЭГ постоянного состава, отвечающего эквимольному соотношению полимеров, и изменяется микротактичность ПМК, причем эти изменения в качественном и количественном отношении аналогичны изменениям микротактичности ПМК при матричной полимеризации на ПЭГ в воде.

Для дальнейшего выяснения вопроса о механизме полимеризации МК в бензоле в присутствии ПЭГ в настоящей работе изучалась кинетика этой полимеризации.

МК очищали двукратной перегонкой в вакууме 12 мм рт. ст. Использовали фракцию, кипящую при 60—61°.

ПЭГ с $M=300, 600, 3000, 12\,000, 20\,000$ и $40\,000$ фирмы «Лоба Хеми» (ФРГ) дополнительной очистке не подвергали.