

УДК 541.64:542.952

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНАМИ**

Краковяк М. Г., Сычева Е. А., Шевелева Т. В.,
Денисов В. М., Ануфриева Е. В.

С помощью метода поляризованной люминесценции исследована способность линейных цепей полиметакриловых кислот, полученных свободнорадикальной полимеризацией метакриловой кислоты в различных средах, связывать в водных растворах органические люминесцирующие ионы акридинового оранжевого. Показано, что фактором, оказывающим существенное влияние на способность неионизированной (или слабоионизированной) поликислоты к связыванию ионов, является ее стереохимическое строение (доля синдиотактических триад), меняющееся в зависимости от условий образования полимера.

Широкое использование линейных и сетчатых полимеров на основе метакриловой кислоты (МАК) во многих случаях связано с их способностью взаимодействовать в водных средах с различными соединениями низкомолекулярной или полимерной природы. Способность полимеров МАК к межмолекулярным взаимодействиям обусловлена наличием в каждом звене ПМАК полярной протонодонорной карбоксильной группы и неполярной гидрофобной метильной группы. С наличием этих же групп в молекулах мономера может быть связано влияние условий полимеризации МАК, в частности природы растворителя, на процесс образования, строение и функциональные свойства полимера, например на взаимодействие с молекулами других соединений низкомолекулярной или полимерной природы [1, 2].

Цель настоящей работы — выяснение того, как изменение условий свободнорадикальной полимеризации МАК (главным образом, природы растворителя) влияет на функциональные свойства полученных полимеров и какие особенности строения ПМАК лежат в основе изменения этих свойств. Изучение способности ПМАК, полученных в разных условиях, взаимодействовать с ионами низкомолекулярных соединений проводилось на примере гидрохлорида акридинового оранжевого (АО) — соединения, обладающего интенсивной люминесценцией ($\lambda_{\text{макс}}=535$ нм) [3]. Связывание молекул (или ионов) люминесцирующих соединений макромолекулами можно изучать с помощью чувствительного метода поляризованной люминесценции [4, 5], который позволяет определить не только долю молекул (ионов), связанных с макромолекулами, но и установить особенности строения комплекса полимера с молекулами других соединений [6].

Органические растворители (табл. 1), МАК, ДАК, персульфат калия очищали обычными способами, МАК дополнительно перегоняли при пониженном давлении непосредственно перед использованием.

Полимеризацию МАК осуществляли в запаянных ампулах в атмосфере аргона при объемном соотношении МАК : растворитель = 1 : 4. В случае органических растворителей (табл. 1) в качестве инициатора использовали ДАК (4 вес.% по отношению к МАК), реакцию вели 6 ч при 60°. Полимер, выпавший из реакционного раствора (без растворителя, в толуоле, ДХ, этилацетате, частично в диоксане), отделяли, оставшийся в растворе (в этаноле, ДМАА) — осаждали эфиrom. Выделенные ПМАК очищали двукратным переосаждением из метанольного раствора эфиrom.

Полимеризацию МАК в водных средах при значениях pH от 2,2 до 10,5 (варьируя-

мых добавлением NaOH) вели в условиях, аналогичных [7], инициируя реакцию персульфатом калия. Полимеры осаждали из водных растворов 10-кратным объемом 2 н. водного раствора HCl и очищали, осаждая ПМАК из метанольных растворов 2 н. HCl (3–4 раза) и эфиrom (3–4 раза).

Разветвленные растворимые полиметакриловые кислоты получали сополимеризацией МАК с бифункциональным антраценсодержащим мономером метакрилового ряда – 9,10-бис-(метакрилоилоксиметил)антраценом (*бис*-МОА) [8] (аналогично способу получения разветвленных растворимых полимеров на основе MMA [8]). Для этого в реакционную смесь описанного для гомополимеризации МАК состава (растворитель – ДМФА) дополнительно вводили *бис*-МОА (в количестве 0,14–0,25 мол.% по отношению к МАК). Сополимеры очищали многократными переосаждениями (растворитель – метанол, осадитель – эфир), полноту очистки контролировали аналогично [8].

Все полученные линейные и разветвленные полимеры на основе МАК перед исследованием растворяли в воде, растворы замораживали и удаляли воду вакуумной сублимацией.

Значения $[\eta]$ растворов ПМАК в 0,002 н. HCl при 30° измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелоде, MM полимеров рассчитывали, используя соотношение $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$ [9].

Для определения стереохимического строения ПМАК, полученных в различных условиях, карбоксильные группы поликислот метилировали диазометаном [9] и исследовали микротактичность полученных ПММА методом ЯМР [10], используя спектрометр ЯМР «JEOL C-60HL» (60 МГц).

Измерение поляризации люминесцентного свечения ионов АО в водных растворах в отсутствие или в присутствии различных неионизованных (слабоионизованных) ПМАК (степень ионизации $\alpha < 0,1$), проводили на установке, описанной в работе [11]. Степень связывания θ ионов АО макромолекулами ПМАК оценивали на основе соотношения

$$\theta = \frac{[(1/P)_{\text{своб}} - (1/P)_{\text{измер}}](1/P)_{\text{связ}}}{[(1/P)_{\text{своб}} - (1/P)_{\text{связ}}](1/P)_{\text{измер}}} \cdot 100 \%,$$

где $(1/P)$ – обратные величины поляризации люминесценции ионов АО в растворе; $(1/P)_{\text{измер}}$ – для исследуемой системы АО – ПМАК; $(1/P)_{\text{своб}}$ – для свободных, подвижных ионов АО (в отсутствие ПМАК); $(1/P)_{\text{связ}}$ – для ионов АО, связанных с неионизованной ПМАК ($\alpha < 1$) и потому обладающих заторможенной вращательной подвижностью.

Взаимодействие АО с ионизованной ПМАК ($\alpha > 0,3$) сопровождается формированием димеров АО, люминесцирующих в более длинноволновой области, $\lambda_{\text{макс}} = 640$ нм [3]. В настоящей работе обсуждаются только данные, описывающие взаимодействие ионов АО с неионизованной (слабоионизированной) ПМАК ($\alpha < 0,1$); $\lambda_{\text{макс}} = 535$ нм, как и в работе [11].

Полимеризацию МАК в органических средах проводили в одинаковых условиях, менялась только природа растворителя. В качестве растворителей были использованы соединения разных классов – предельный, ароматический и хлорированный углеводороды, простой и сложной эфиры, спирт, амид (табл. 1), обладающие различной способностью к взаимодействиям с молекулами МАК, растущими макрорадикалами и сформировавшимися

Таблица 1

Полимеризация МАК в органических растворителях и свойства полученных полимеров
(Условия взаимодействия ПМАК с АО: [ПМАК] = $6,9 \cdot 10^{-4}$ осново-мол/л, pH 4, ионная сила 0,05)

Образец, №	Растворитель	Растворимость ПМАК	Выход ПМАК, %	\bar{M}_n	Стереохимический состав ПМАК (% триад) *			θ, %	
					P_{rr} (синдио)	P_{rm} (гетеро)	P_{mm} (изо)	ионы АО : звенья ПМАК 1 : 500	1 : 50
1	МАК	н. р.	75	92 000	48	44	8	5	5
2	Толуол	н. р.	100	193 000	54	40	6	6	6
3	Октан	н. р.	63	97 000				7	5
4	Дихлорэтан	н. р.	100	301 000	50	43	7	8	6
5	Этилацетат	н. р.	100	621 000	55	40	5	12	7
6	Диоксан	ч. р.	100	19 000	55	40	5	14	10
7	Этанол	р	80	11 000	62	36	2	34	22
8	ДМАА	р	75	92 000	68	30	2	35	26

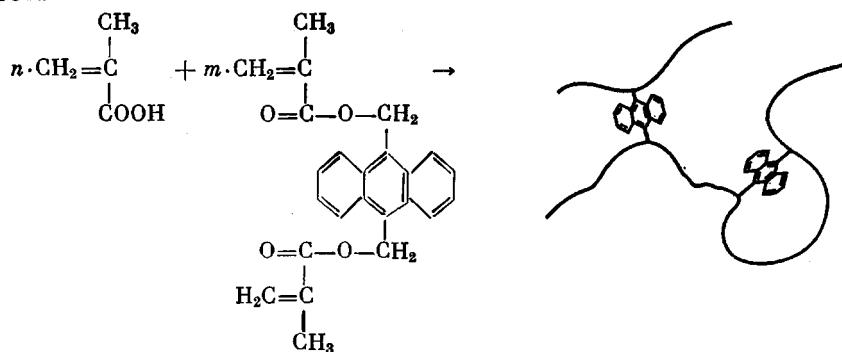
* Погрешность в определении стереохимического состава ПМАК составляет 1–2%.

цепями ПМАК. Исследования показали, что полиметакриловые кислоты, полученные в указанных органических средах, обладают существенно различной способностью связывать ионы АО в водных растворах (табл. 1). Обнаруженные нами различия в свойствах ПМАК могут быть связаны с различными особенностями их строения.

1. С наличием «сбоев» в цепи полимеров, т. е. структур типа «голова к голове» или ангидридных циклов. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, однако, что разница между ПМАК в способности связывать АО сохраняется и в том случае, когда количество ионов АО в системе увеличивается от 1 на 500 до 1 на 50 звеньев ПМАК, т. е. до количества, превышающего разумно допустимое содержание аномалий в первичной структуре ПМАК. Следовательно, эта группа причин не может быть ответственна за наблюдаемые эффекты.

2. С различием в молекулярных массах ПМАК. Однако, как следует из данных табл. 1 (образцы 1, 8), существенное отличие в связывании АО наблюдается для ПМАК одинаковой ММ. Следовательно, изменение в доле связанного АО нельзя объяснить изменением ММ. Тем не менее для количественной оценки возможной степени влияния этого фактора на эффективность взаимодействия ПМАК и АО серии поликислот различной ММ были получены в трех различных реакционных средах — без растворителя, в толуоле и в ДМАА. Данные, представленные на рис. 1, показывают, что при увеличении молекулярной массы ПМАК, полученных в одинаковых растворителях, от $3 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$ значения Φ могут увеличиваться в 1,2–2,5 раза. Однако эти данные не могут объяснить семикратную разницу в значениях Φ , проявляющуюся для ПМАК близкой ММ, образованных в разных средах.

3. С наличием ветвлений основной цепи макромолекул или с образованием спивающих мостиков (например, ангидридного строения), которые могут повлиять на локальную концентрацию звеньев в макромолекулярном клубке. Определение количества ветвлений или спивок при низком их содержании в полимере — достаточно сложная экспериментальная задача, поэтому мы синтезировали модельные полимерные системы на основе МАК, заведомо содержащие переменное количество спивающих мостиков, но еще полностью растворимые. Для этого провели сополимеризацию МАК с бис-МОА



О наличии спивающих мостиков в полученных полимерных системах и о нарастании их количества по мере увеличения содержания бис-МОА в исходной реакционной смеси свидетельствует как увеличение содержания антраценовых групп в ПМАК, так и увеличение $[\eta]$ их растворов (рис. 2).

Измерения показали, что по эффективности связывания АО полимерные системы на основе МАК со спивающими мостиками не отличаются от линейных ПМАК, полученных в аналогичных условиях.

4. С особенностями стереохимического строения ПМАК, полученных в различных условиях. Анализ данных, представленных в табл. 1, позволяет сделать следующие выводы: в органических растворителях различного строения образуются ПМАК различной микротактичности (что согласуется с опубликованными ранее данными [12, 13]); способность исследо-

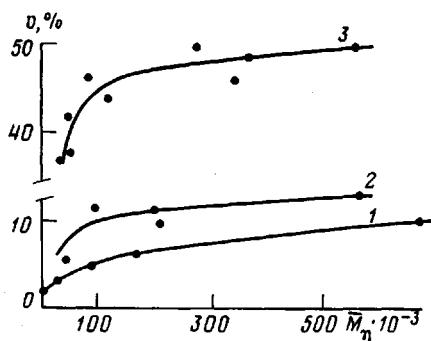


Рис. 1

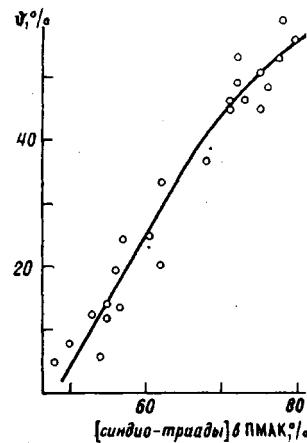


Рис. 3

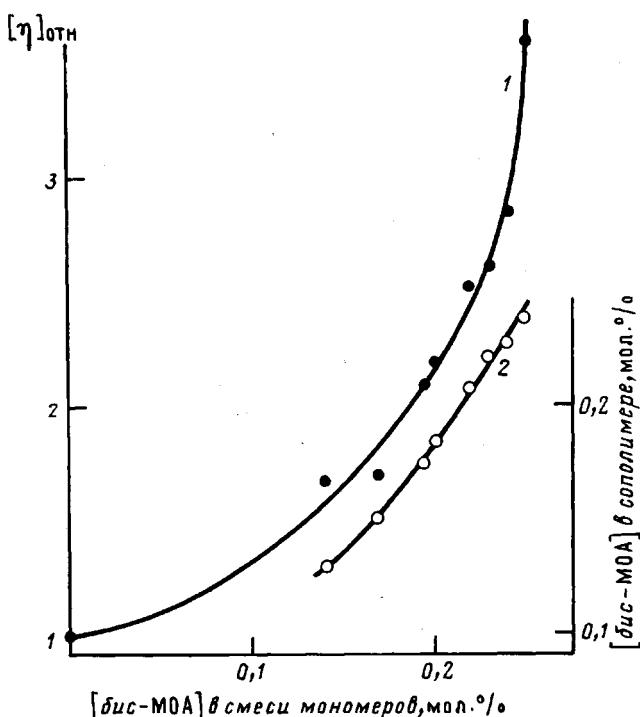


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость доли ϕ ионов АО, связанных в водном растворе неионизированной (слабоионизированной) ПМАК, полученной полимеризацией в масце (1), толуоле (2) и ДМАА (3) от ММ. Здесь и на рис. 3 $[ПМАК] = 6,9 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л; 1 ион АО на 500 звеньев ПМАК; pH 4, ионная сила 0,05

Рис. 2. Зависимость $[\eta]_{\text{отн}} = [\eta]_{\text{развил}} / [\eta]_{\text{линей}}$ растворов сополимеров MAK – бис-МОА (0,002 н. HCl, 30°) (1) и содержания звеньев бис-МОА в сополимерах (2) от мольной доли бис-МОА в исходной мономерной смеси

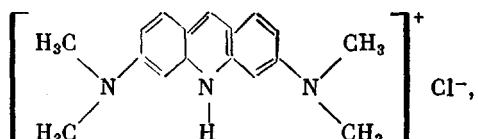


Рис. 3. Зависимость доли ϕ ионов АО

связанных неионизированными (слабоионизированными) ПМАК в водных растворах, от их стереохимического строения (содержания синдиотактических триад)

ванных ПМАК связывать ионы АО хорошо коррелирует с их стереохимическим составом, с содержанием синдиотактических триад.

Для подтверждения универсальности обнаруженного эффекта мы осуществили синтез ПМАК различной стереорегулярности в водных средах. Известно [7, 13], что меняя pH и температуру водного раствора, в котором проводится свободнорадикальная полимеризация МАК (т. е. меняя долю ионизованных молекул мономера), можно получить ПМАК разного стереохимического состава. Варьируя pH реакционной среды от 2,2 до 10,5 и температуру от 30 до 80°, мы получили серию ПМАК с содержанием *синдио*-триад от 53 до 78%. Для этих поликислот также была оценена эффективность их взаимодействия с ионами АО (табл. 2). На рис. 3 полученные результаты представлены вместе с результатами для ПМАК, синтезированных в органических растворителях. Совокупность данных подтверждает общий характер зависимости между стереохимическим составом ПМАК (долей *синдио*-триад) и эффективностью их взаимодействия с ионами АО в водных растворах. Представленные в табл. 2 значения 1/P демонстрируют высокую чувствительность поляризованной люминесценции к изменениям в связывании ионов АО молекулами ПМАК.

Эта же зависимость (рис. 3) выполняется для ПМАК с мостиковыми связями. Таким образом, нами установлено, что не наличие мостиковых связей, а изменение доли синдиотактических триад определяет изменение доли ионов АО, связанных с ПМАК в водных растворах.

В отличие от формирования интерполимерных комплексов [1] при взаимодействии ионов АО с ПМАК в растворе, содержащем одновременно макромолекулы ПМАК с высоким и низким содержанием синдиотактических триад, не происходит значительного сдвига в распределении ионов АО по макромолекулам ПМАК с высокой синдиотактичностью. В данном случае имеет место распределение, практически пропорциональное содержанию синдиотактических триад в полимерных цепях (табл. 3).

Из полученных в настоящей работе данных следует также, что определяющую стабилизирующую роль во взаимодействии ионов АО с неионизованными (слабоионизованными) ПМАК в водных растворах играют гидрофобные взаимодействия неполярных метильных групп АО с неполярными группами ПМАК. При добавлении к водному раствору ПМАК – АО малой доли (10%) органического растворителя (ДМФА) ионы АО, связанные с неионизованной ПМАК, переходят в раствор.

Высокая избирательность во взаимодействии ионов АО с синдиотактическими триадами звеньев неионизованных ПМАК в водных растворах может быть связана со структурным соответствием в расположении неполярных групп АО и неполярных групп в структурированных участках ПМАК, содержащих синдиотактические триады (удаленные по цепи, но сближенные в структурированном участке – «шпильке»). С уменьшением

Таблица 2

Полимеризация МАК в водных средах и свойства полученных полимеров
(Условия взаимодействия ПМАК с АО: [ПМАК]= $6,9 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л, pH 4, ионная сила 0,05)

рН реакционной среды	Температура полимеризации, °C	Стереохимический состав ПМАК (% триад)			1/P	θ, %
		P _{rr} (синдио)	P _{rm} (гетеро)	P _{mm} (изо)		
2,2	30	61	37	2	14	26
	40	57	40	3	14,5	25
	50	62	35	3	17	20
	60	56	40	4	17,5	20
	70	57	38	5	23	14
	80	53	44	3	24,5	13
10,5	30	78	21	1	6,6	59
	40	78	20	2	7,3	53
	50	75	23	2	7,6	51

Таблица 3

Взаимодействие ионов АО с макромолекулами ПМАК в водных растворах, содержащих одновременно ПМАК с высокой (72% – I) и низкой (53% – II) долей синдиотактических триад ([ПМАК]= $6,9 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л, 1 ион АО на 500 звеньев ПМАК, pH 4, ионная сила 0,05)

Доля макромолекул ПМАК		Экспериментально определенная доля ионов АО, связанных с ПМАК, %	Доля связанных с ПМАК ионов АО, рассчитанная для пропорционального содержанию синдио-триад распределения ионов АО по макромолекулам ПМАК
ПМАК-I	ПМАК-II		
1	0	48	–
0,75	0,25	45	39
0,50	0,50	36	30
0,25	0,75	24	21
0	1	11	–

числа «шпилек» при уменьшении ММ связан характер кривых на рис. 1.

Обнаруженное нами влияние стереохимического строения ПМАК на ее взаимодействие с органическими ионами может быть использовано для повышения эффективности сорбции низкомолекулярных соединений как на линейных, так и на сетчатых ПМАК. Для обеспечения повышенной эффективности сорбции необходим выбор условий синтеза ПМАК, приводящих к формированию оптимального стереохимического строения полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- Литманович А. А., Ануфриева Е. В., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 216. № 4. С. 923.
- Morcellet M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1985. V. 23. № 2. P. 99.
- Muller G., Fenyo J. C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 1. P. 77.
- Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
- Ануфриева Е. В. // Современные физические методы исследования полимеров/Под ред. Слонимского Г. Л. М., 1982. С. 77.
- Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Кузнецова Н. П., Лущик В. Б., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 593.
- Bovey F. A. // J. Polymer Sci. A. 1963. № 1. P. 843.
- Krakovyak M., Anantieva T., Anufrieva E., Gotlib Y., Nekrasova T., Skorokhodov S. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 4. S. 1009.
- Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polymer Sci. 1951. № 6. P. 145.
- Bovey F. A., Tiers G. V. D. // J. Polymer Sci. 1960. № 44. P. 173.
- Anufrieva E. V., Birshtein T. M., Nekrasova T. N., Ptitsyn O. B., Sheveleva T. V. // J. Polymer Sci. C. 1968. № 16. P. 3519.
- Schröder G. // Makromolek. Chem. 1966. B. 97. S. 232.
- Кабанов В. А., Топчев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1987

INFLUENCE OF CONDITIONS OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID ON THE STEREOCHEMICAL STRUCTURE OF FORMED POLYMERS AND THEIR INTERACTION WITH ORGANIC IONS

Krakovyak M. G., Sycheva Ye. A., Sheveleva T. V.,
Denisov V. M., Anufrieva Ye. V.

Summary

The capacity of linear chains of polymethacrylic acids obtained by radical polymerization of MAA in various media to bind the organic luminescent ions of acrydine orange in aqueous solutions has been studied by polarized luminescence method. The stereochemical structure (syndiotactic triads fraction) of nonionized (or slightly ionized) polyacid dependent on conditions of synthesis of the polymer is shown to affect essentially the capacity of PMAA to bind ions.