

УДК 541(64+49)

**РЕАКЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ
ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — ПОЛИАКРИЛАМИД —
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ**

Барановский В. Ю., Георгиев Г. С., Кабанов В. А.

Методом потенциометрического титрования определены термодинамические параметры реакции комплексообразования полиметакриловой кислоты с полиакриламидом в водном растворе. Поликомплекс полиметакриловой кислоты с полиакриламидом — менее прочное соединение по сравнению с поликомплексом полиметакриловой кислоты с полиэтиленгликолем. В разбавленном водном растворе полиэтиленгликоль количественно замещает полиакриламид в его поликомплексе с полиметакриловой кислотой, хотя разница в изменении изобарно-изотермического потенциала соответствующих реакций комплексообразования составляет всего 160 Дж/осново-молъ.

Реакции комплексообразования между химически комплементарными макромолекулами синтетических полимеров (интерполимерные реакции) в растворах интенсивно исследуются в последние два десятилетия. Наибольший интерес представляют интерполимерные реакции, протекающие в гомогенных условиях с образованием растворимых поликомплексов. Такая ситуация реализуется, например, при комплексообразовании слабых полимерных кислот с электронодонорными неионогенными полимерами в разбавленных водных растворах. Наиболее подробно изучено комплексообразование между полиакриловой и полиметакриловой (ПМК) кислотами с ПЭГ [1, 2], поли-N-винилпирролидоном (ПВП) [3—5] и полиакриламидом (ПАА) [6, 7]. Комплексообразование осуществляется за счет водородных связей между группами —COOH поликислот и атомами кислорода ПЭГ, ПВП или ПАА.

Поликомплекс ПМК·ПВП прочнее поликомплекса ПМК·ПЭГ и возможно протекание реакции замещения ПЭГ в поликомплексе ПМК·ПЭГ макромолекулами ПВП [3]

поликомплекс ПМК·ПЭГ + ПВП → поликомплекс ПМК·ПВП + ПЭГ (I)

Равновесие в реакции (I) практически нацело смещено вправо. Движущей силой реакции макромолекулярного замещения является разница в изменении изобарно-изотермического потенциала ΔG при комплексообразовании ПМК с ПЭГ, с одной стороны, и ПМК с ПВП — с другой.

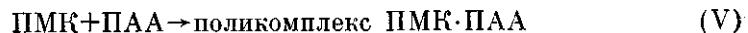
Теоретическое рассмотрение модели интерполимерных реакций комплексообразования между незаряженными макромолекулами [8, 9] предсказывает возможность количественного протекания реакции макромолекулярного замещения даже в тех случаях, когда разница в ΔG составляет всего 100 Дж на 1 мономерное звено поликомплекса. Однако до настоящего момента в литературе отсутствует сопоставление возможности протекания реакций межмакромолекулярного замещения



где P_3 — макромолекула, комплементарная макромолекуле P_1 , по иного химического строения, чем P_2 , с независимой количественной оценкой термодинамических параметров реакций комплексообразования



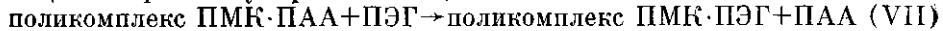
В связи с этим цель данной работы — оценка термодинамических параметров реакции комплексообразования



в разбавленном водном растворе, сравнение полученных значений со значениями ΔG , ΔH и ΔS для реакции комплексообразования



полученными ранее в работе [2], и изучение возможности протекания реакции макромолекулярного замещения



ПМК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты «Fluka AG» в бензоле (20 об.% мономера) при 60° в атмосфере азота, используя ДАК в качестве инициатора. Молекулярная масса ПМК, определенная вискозиметрически в 0,002 н. водном растворе HCl при 30° по уравнению $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$ [10], составила $2,5 \cdot 10^5$.

ПАА получали радикальной полимеризацией акриламида «Reanal» в ацетоне (20 вес.% мономера) при 60° в атмосфере азота, используя тот же инициатор. Молекулярная масса ПАА, определенная вискозиметрически в воде при 25° по уравнению $[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$ [11], составила $8,5 \cdot 10^4$.

ПЭГ с $M=6000$ и 20000 «Loba Feinchemie» дополнительной очистке не подвергали. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре типа Уббелоде со временем истечения воды 80 с при 25°.

Потенциометрическое титрование водных растворов ПМК и поликомплекса ПМК·ПАА осуществляли на pH-метре OP-211/1 «Radelkis», используя комбинированный стеклянный электрод OP-0808Р.

Образцы для элементного анализа готовили осаждением соответствующего поликомплекса из разбавленного водного раствора добавлением 1,4 м. раствора NaCl до создания 0,2 м. концентрации NaCl. Осадок высушивали и исследовали на содержание H, C и N, используя автоматический анализатор «Tesla».

Измерения соответствующих характеристик полимерных растворов проводили как сразу после смешения растворов компонентов, так и по истечении нескольких часов и дней. Результаты измерений не зависели от времени выдерживания растворов. Это свидетельствует о том, что равновесие в реакциях, происходящих в исследованных системах, устанавливается практически со скоростью смешения компонентов.

Как уже указывалось, ПМК и ПАА образуют в водном растворе поликомплекс, стабилизированный системой водородных связей между полимерными компонентами [6, 7]. В поликомплексе ПМК·ПАА на каждое звено поликислоты приходится одно звено ПАА, т. е. стехиометрия поликомплекса соответствует эквимольному составу в расчете на звенья компонентов, $[\text{ПАА}] : [\text{ПМК}] = 1 : 1$. В образовании водородных связей между полимерами в поликомплексе участвуют непродиссоциировавшие карбоксильные группы ПМК. Это приводит к втягиванию некоторого количества ионов H^+ из свободного объема раствора в частицы поликомплекса, т. е. к сдвигу кислотно-основного равновесия диссоциации поликислоты. Вследствие последнего увеличивается кажущаяся рК карбоксильных групп ПМК. Поэтому кривая потенциометрического титрования раствора поликомплекса ПМК·ПАА щелочью в координатах рК от α -степени ионизации поликислоты проходит выше кривой потенциометрического титрования раствора чистой ПМК (рис. 1).

Выше некоторого значения α (на рис. 1 при $\alpha > 0,1$) кривые титрования поликомплекса и ПМК совпадают, что свидетельствует о разрушении всех водородных связей в поликомплексе и о его распаде на компоненты. При $\alpha > 0,1$ в обоих случаях титруется свободная ПМК (ПАА не участвует в кислотно-основном равновесии в исследуемом интервале pH).

Из данных потенциометрического титрования, приведенных на рис. 1, можно определить изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG° при разрушении поликомплекса ПМК·ПАА при 20°. Теоретическое обоснование такого метода определения ΔG° реакций комплексообразования с участием слабых поликислот дано в работе [2]. Здесь же подчеркнем только, что, согласно этому методу, ΔG° распада поликомплекса ПМК·ПАА, отнесенное к 1 осново-молю (1 молю звеньев) ПМК или к 1 осново-молю поликомплекса (так как поликомплекс имеет экви-

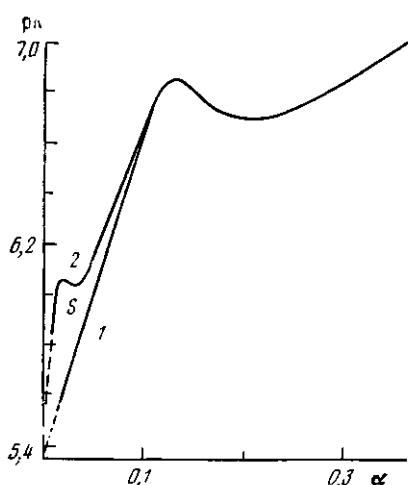


Рис. 1

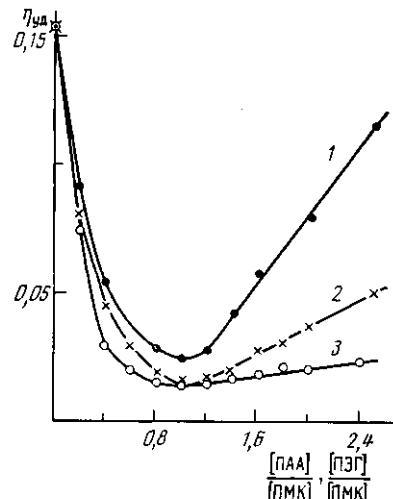


Рис. 2

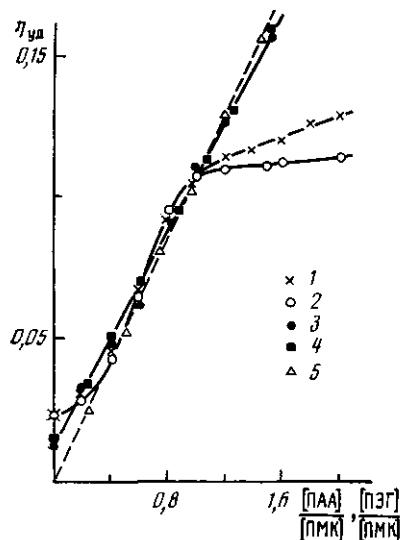


Рис. 3

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования водных растворов чистой ПМК (1) и поликомплекса ПМК-ПАА (2) 0,1 н. водным раствором NaOH в координатах $\text{pK} - \alpha$. $[\text{ПМК}] = 0,1$, $[\text{ПАА}] = 0,083$ г/дл; 20°

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости η_{ud} водных растворов смесей ПМК+ПАА (1) и ПМК+ПЭГ (2, 3) от состава. Молекулярные массы ПМК $2,5 \cdot 10^5$, ПАА $- 8,5 \cdot 10^4$, ПЭГ $- 2 \cdot 10^6$ (2) и $6 \cdot 10^3$ (3). $[\text{ПМК}] = 0,1$ г/дл; 25°

Рис. 3. Зависимость η_{ud} растворов смесей поликомплекса ПМК-ПАА с ПЭГ (1, 2), поликомплекса ПМК-ПЭГ с ПАА (3, 4) и раствора чистого ПАА (5) от концентрации ПЭГ и ПАА, выраженной в эквивалентах к ПМК. Начальные точки на оси ординат отвечают значениям η_{ud} для растворов поликомплексов ПМК с ПАА и ПЭГ. $[\text{ПМК}] = 0,1$ г/дл. Молекулярные массы ПМК $2,5 \cdot 10^5$, ПАА $- 8,5 \cdot 10^4$, ПЭГ $- 2 \cdot 10^6$ (1, 3) и $6 \cdot 10^3$ (2, 4); 25°

мольный состав), находится по уравнению

$$\Delta G^0 = 2,3RTs, \quad (1)$$

где s — площадь, ограниченная кривыми титрования поликомплекса и чистой ПМК (рис. 1). Соответственно, ΔG^0 образования поликомплекса будет по абсолютной величине равно ΔG^0 распада поликомплекса, но с обратным знаком.

Выполняя потенциометрическое титрование ПМК и поликомплекса ПМК-ПАА при различных температурах и находя соответствующие значения ΔG^0 распада (образования) поликомплекса, можно по температурной зависимости ΔG^0 оценить значения ΔH^0 и ΔS^0 распада (образования) поликомплекса.

Потенциометрическое титрование растворов ПМК и поликомплекса ПМК-ПАА было выполнено при $20, 30, 40$ и 50° . Кривые титрования при $30, 40$ и 50° имеют вид, аналогичный кривым титрования при 20° , различаясь только величиной площади s , и поэтому не приводятся на рис. 1.

Существенно отметить также, что величина площади s не изменяется при четырехкратном увеличении концентрации ПАА от соотношения $[\text{ПАА}]:[\text{ПМК}] = 1:1$ до соотношения $[\text{ПАА}]:[\text{ПМК}] = 4:1$. Это говорит о том, что равновесие реакции (V) при соотношении $[\text{ПАА}]:[\text{ПМК}] = 1:1$

Элементный анализ осажденных поликомплексов (20°)

Опыт, №	Состав раствора *	[ПМК], г/дл	N	C	N : C, вес. %	$\frac{[\text{ПАА}]}{[\text{ПАА}] + [\text{ПЭГ}] \times 100\%}$ (в осадке) ×
			вес. %			
1	(ПМК·ПАА)+ПЭГ	0,2	0,27	43,67	0,006	3
2	(ПМК·ПАА)+ПЭГ	0,1	0,33	40,90	0,008	4
3	(ПМК·ПЭГ)+ПАА	0,2	0,45	43,67	0,010	5
4	(ПМК·ПАА)	0,2	5,69	34,11	0,167	100

* В скобках — поликомплекс.

и выбранной концентрации реагентов практически полностью сдвинуто вправо и в растворе отсутствуют свободные макромолекулы ПМК. Это позволяет отнести кривую 2 к титрованию поликомплекса ПМК·ПАА эквимольного состава.

Ниже приведены значения ΔG° распада поликомплекса ПМК·ПАА, определенные из данных титрования при различных температурах согласно уравнению (1).

ΔG° , Дж/осново-моль	96	85	83	71
T, К	293	303	313	323

Из этих данных, используя соотношение $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, по методу наименьших квадратов были оценены величины энタルпии и энтропии образования поликомплекса ПМК·ПАА.

Поликомплекс	ПМК·ПАА	ПМК·ПЭГ
ΔH° , Дж/осново-моль	-320±50	1200±250
ΔS° , Дж/осново-моль·град	-0,75±0,08	5,0±0,8

Здесь же для сравнения приведены ΔH° и ΔS° реакции комплексообразования в воде ПМК с ПЭГ с $M=20\,000$, взятые из работы [12]. Поликомплекс ПМК·ПЭГ имеет эквимольный состав в расчете на звенья компонентов, т. е. ПМК : ПЭГ = 1 : 1.

Как видно, процессы комплексообразования в двух сравниваемых системах протекают с противоположными энталпийными и энтропийными эффектами: знаки ΔH° и ΔS° различны для двух поликомплексов. Различие в знаках термодинамических параметров для сравниваемых процессов комплексообразования, по-видимому, связано с различной свободной энергией гидратации свободных цепочек ПАА и ПЭГ в исходном состоянии, различной энергией водородных связей в поликомплексах, а также значительно более существенной ролью гидрофобных взаимодействий в стабилизации поликомплекса ПМК·ПЭГ [1, 2].

Из приведенных данных можно оценить, что ΔG° образования поликомплекса ПМК·ПЭГ при 20° составляет ≈ -260 Дж/осново-моль, в то время как для поликомплекса ПМК·ПАА ΔG° при 20°—100 Дж/осново-моль. Разница в ΔG° двух процессов комплексообразования (V) и (VI) составляет всего ≈ 160 Дж/осново-моль. Однако, как предсказывает теоретическая модель интерполимерных реакций [8, 9], такая разница в ΔG° должна обеспечивать количественное протекание реакции макромолекуллярного замещения (VII).

С целью количественной оценки глубины протекания реакции (VII) был исследован элементный состав поликомплекса, образующегося в реакции (VII). Такой анализ можно осуществить, так как при добавлении низкомолекулярной соли в раствор, содержащий ПМК, ПЭГ и ПАА, имеющийся в растворе поликомплекс ПМК·ПЭГ, ПМК·ПАА или смешанный поликомплекс выпадают в осадок. Полное осаждение поликомплекса достигается добавлением 1,4 м. водного раствора NaCl до концентрации NaCl $\sim 0,2$ м.

В таблице приведены данные элементного анализа осадка поликомплексов, образующихся при различном порядке смешения и различных концентрациях реагентов. В качестве критерия состава поликомплекса использовано весовое отношение N : C, так как осадок содержит некоторое количество воды, включенной в частицы поликомплекса.

В опыте 1 сначала путем смешения растворов ПМК и ПАА получали поликомплекс ПМК·ПАА, а затем к раствору поликомплекса добавляли раствор ПЭГ, содержащий ПЭГ в количестве, необходимом для образования эквимольного поликомплекса с ПМК.

В опыте 2 порядок смешения реагентов был тот же самый, что и в опыте 1, но концентрации используемых растворов в 2 раза меньше.

В опыте 3 при смешении растворов ПМК и ПЭГ получали поликомплекс ПМК·ПЭГ, а затем добавляли раствор ПАА, содержащий ПАА в количестве, необходимом для образования эквимольного поликомплекса с ПМК.

В опыте 4 для сравнения приведено отношение N : C в осажденном поликомплексе ПМК·ПАА.

Во всех трех системах (опыты 1–3) независимо от способа смешения реагентов и концентраций в осадок выпадает поликомплекс, содержащий всего десятые доли процента N, т. е. поликомплекс ПМК·ПЭГ. Наличие нескольких процентов ПАА в осадке объясняется соосаждением его с частицами поликомплекса ПМК·ПЭГ.

Таким образом, данные таблицы свидетельствуют о том, что равновесие (VII) практически полностью сдвинуто вправо в условиях эксперимента.

Однако существует вероятность того, что равновесие (VII) сдвигается вправо под действием низкомолекулярной соли при фазовом разделении системы. Для исключения такой причины равновесие (VII) было исследовано в гомогенных условиях без осаждения продукта реакции с использованием вискозиметрического метода.

Возможность применения данного метода основана на конформационном изменении ПМК при комплексообразовании с ПЭГ и ПАА [1, 6, 7]. На рис. 2 приведены зависимости удельной вязкости η_{ud} водных растворов смесей ПМК+ПАА и ПМК+ПЭГ от осново-мольного соотношения компонентов [ПАА] : [ПМК] и [ПЭГ] : [ПМК] при постоянной концентрации ПМК, равной 0,1 г/дл. Из рисунка видно, что ассоциация ПМК с ПЭГ и ПАА сопровождается резким падением η_{ud} раствора, что связано с конформационным изменением ПМК при образовании компактных частиц поликомплекса.

Минимальное значение вязкости соответствует стехиометрии эквимольных поликомплексов ПМК с ПАА и ПЭГ. Дальнейшее увеличение концентрации ПАА или ПЭГ приводит к возрастанию η_{ud} за счет появления в растворе не связанных в поликомплекс макромолекул ПАА или ПЭГ. Существенно, что из-за большой степени полимеризации ПАА ($P_n \approx 1200$) η_{ud} быстро возрастает при избытке ПАА. Значительно медленнее возрастает η_{ud} при избытке в растворе свободного ПЭГ с $M=20\,000$ ($P_n \approx 450$) и практически не изменяется при избытке ПЭГ 6000 ($P_n \approx 130$).

Следовательно, если в растворе протекает реакция замещения (VII), то вытеснение макромолекул ПАА из поликомплекса ПМК·ПАА в свободный объем раствора должно сопровождаться существенным повышением η_{ud} раствора.

На рис. 3 приведены данные по изменению η_{ud} раствора поликомплекса ПМК·ПАА при введении в раствор макромолекул ПЭГ с $M=20\,000$ (кривая 1), концентрация которого выражена в эквивалентах к количеству ПМК в поликомплексе ПМК·ПАА.

Из рисунка видно, что при добавлении к раствору поликомплекса ПМК·ПАА ПЭГ происходит резкое повышение η_{ud} раствора. Такое повышение η_{ud} раствора логично связать с вытеснением макромолекулами ПЭГ макромолекул ПАА из поликомплекса ПМК·ПАА в свободный объем раствора. При концентрации ПЭГ, отвечающей эквимольному отношению к количеству ПМК, весь ПАА оказывается вытесненным из поликомплекса.

комплекса, а избыток ПЭГ в дальнейшем вызывает существенно меньшее повышение $\eta_{уд}$.

Если к исходному раствору поликомплекса ПМК·ПЭГ с ПЭГ 20 000 прибавлять ПАА (кривая 3), то $\eta_{уд}$ возрастает линейно по мере накопления в системе свободных макромолекул ПАА, которые не в состоянии вытеснить ПЭГ из его поликомплекса. Если бы такое вытеснение происходило, то $\eta_{уд}$ медленно возрастала бы по мере накопления вытесняемого ПЭГ, а после точки эквивалентности концентрации ПАА количеству ПМК произошло бы увеличение темпа роста $\eta_{уд}$ из-за появления в системе избытка ПАА.

Обоснованность предположения о возрастании $\eta_{уд}$ раствора поликомплекса ПМК·ПАА при добавлении ПЭГ за счет вытесняемого ПАА подтверждает зависимость $\eta_{уд}$ раствора чистого ПАА от его концентрации (штриховая прямая 5), выраженной для удобства сравнения в таких же единицах эквивалентности к ПМК. Наклон прямой 5 близок к наклону прямой 3 и прямолинейного участка кривой 1.

Из рис. 3 следует также, что и более низкомолекулярный ПЭГ с $M=6000$ способен замещать ПАА в его поликомплексе с ПМК по уравнению (VII) (зависимости 2 и 4), хотя разница в ΔG° реакций (V) и (VI) в случае ПЭГ 6000 должна быть меньше, чем для ПЭГ 20 000, так как ΔS° комплексообразования высокомолекулярной ПМК с ПЭГ уменьшается с уменьшением степени полимеризации последнего [2, 8].

Полученные результаты являются первыми экспериментальными данными, связывающими термодинамические параметры реакций (III) и (IV) с возможностью протекания реакции макромолекулярного замещения (II) даже при относительно малой разнице в ΔG° реакций (III) и (IV), что служит экспериментальным подтверждением теоретически предсказываемой исключительно высокой избирательности интерполимерных реакций в отношении химической природы реагентов.

Экспериментально показанные на примере одной системы термодинамические особенности межмакромолекулярных реакций, безусловно, должны иметь общий характер и быть присущи всем интерполимерным реакциям. Особенно ярко высокая избирательность в отношении химической структуры должна проявляться в реакциях между биологическими макромолекулами в живой природе из-за необходимости реализации строго определенного набора соединений биополимеров для нормального функционирования организма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
2. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Сергиева Е. И., Антипина А. Д., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1133.
3. Boyer-Kawenoki F. // Compt. rend. C. 1966. V. 263. № 3. P. 203.
4. Паписов И. М., Небялкова Ц. И., Аврамчук Н. К., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2003.
5. Литманович А. А., Кирш Ю. Э., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 83.
6. Baranovsky V. Yu., Kazarin L. A., Litmanovich A. A., Papisov J. M. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 2. P. 91.
7. Барановский В. Ю., Казарин Л. А., Литманович А. А., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1480.
8. Baranovsky V. Yu., Litmanovich A. A., Papisov J. M., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 9. P. 969.
9. Litmanovich A. A., Papisov J. M., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 9. P. 981.
10. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polymer Sci. 1951. V. 6. № 1. P. 145.
11. Баджай У. Д. Н., Мисра Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1720.
12. 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.

**MACROMOLECULAR SUBSTITUTION IN THE POLYMETHACRYLIC
ACID — POLYACRYLAMIDE — POLYETHYLENE GLYCOL SYSTEM**

Baranovskii V. Yu., Georgiev G. S., Kabanov V. A.

S u m m a r y

Thermodynamic parameters of complex formation of PMA with PAA in aqueous solution have been determined by potentiometric titration method. PMA·PAA polycomplex has the lower strength comparing with PMA·PEG polycomplex. In dilute aqueous solution PEG substitutes quantitatively PAA in its polycomplex with PMA although the difference in the change of the isobaric-isothermal potential of corresponding reactions of complex formation is equal only to 160 J/base-mol.