

УДК 541.(64+183.12+49)

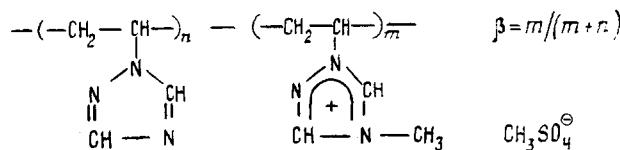
© 1991 г. И. В. Астафьева, Р. И. Калюжная, Х. Х. Хульчаев,  
Л. А. Татарова, Т. Г. Ермакова, А. Б. Зезин,  
В. А. Кабанов

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРИМЫХ  
И НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ЧАСТИЧНО КВАТЕРНИЗОВАННОГО  
ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА**

Изучено влияние неионогенных гидрофильных триазольных звеньев на условия образования, состав и свойства поликомплексов, образованных полиакриловой кислотой и сополимерами 1-винил-1,2,4-триазола с 1-винил-1,2,4-триазолийметасульфатом различного состава (КПВТ). В кислых средах солевые связи, образующиеся между кватернизованными звеньями КПВТ и карбоксильными группами полиакриловой кислоты, увеличивают стабильность кооперативной системы интерполимерных водородных связей, образующихся между некватернизованными звеньями КПВТ и протонированными карбоксильными группами полиакриловой кислоты. При  $pH \geq 7,0$  структура и свойства поликомплексов, стабилизированных в этих условиях только ионными взаимодействиями, определяются содержанием кватернизованных звеньев и ионной силой раствора.

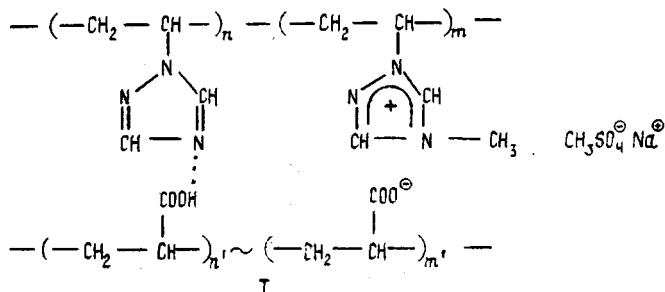
Имеющиеся в литературе сведения об интерполимерных реакциях с участием сополимеров и о свойствах образующихся интерполимерных комплексов (ИПК) относительно немногочисленны [1–4]. В этих исследованиях показано, в частности, что нарушение химической и структурной комплементарности макромолекулярных реагентов в определенных пределах не исключает образования ИПК, но оказывает сильное влияние на их свойства и состав.

В настоящей работе на примере ИПК, образованных полиакриловой кислотой (ПАК) и сополимерами 1-винил-1,2,4-триазола с 1-винил-1,2,4-триазолийметасульфатом различного состава, изучено влияние неионогенных гидрофильных триазольных звеньев на условия образования, состав и свойства поликомплексов. Для сополимеров выбраны обозначения КПВТ- $\beta$ , где  $\beta$  – состав сополимера, выраженный в виде отношения числа положительно заряженных кватернизованных звеньев к общему числу звеньев в молекуле сополимера; некватернизованный полимер будем обозначать ПВТ.



Одним из преимуществ выбранных сополимеров является их способность растворяться в воде во всем интервале соотношения ионогенных и неионогенных звеньев, что обусловлено высокой гидрофильностью винилтриазольных циклов. Кроме того, в работе [5] показано, что кватернизованные звенья сополимера КПВТ- $\beta$  способны образовывать солевые связи с ионизированными карбоксилатными группами, а некватернизованные – водородные связи с неионизированными карбоксильными группами.

пами ПАК. Таким образом, в рамках выбранных систем имеется принципиальная возможность синтезировать и исследовать ИПК, стабилизированные межцепными водородными связями; полиэлектролитные комплексы (ПЭК), стабилизированные солевыми связями; ИПК, в которых реализуются оба вида взаимодействия одновременно



В работе использовали фракцию ПАК с  $\bar{M}_w=1,5 \cdot 10^5$ , полученную по методике, описанной в работе [6], а также люминесцентно-меченую ПАК (одна пиреновая метка на 370 звеньев цепи) той же степени полимеризации, любезно предоставленную нам В. А. Изумрудовым. Образец ПВТ молекулярной массы  $M_w=1 \cdot 10^5$  получали радикальной полимеризацией 1-винил-1,2,4-триазола [7]. Синтез сополимеров КПВТ-β осуществляли алкилированием ПВТ в ДМСО (1,3 осново-моль/л) рассчитанным количеством диметилсульфата в атмосфере аргона при  $60^{\circ}$  в течение 70 ч. Реакционную систему разбавляли ДМСО, полимер осаждали ацетоном и сушили в вакууме при  $20^{\circ}$  до постоянного веса. Таким образом были получены образцы КПВТ-β со степенями кватернизации  $\beta=0,05; 0,10; 0,15; 0,30; 0,50; 0,65; 0,80$  и  $0,90$ .

Потенциометрическое титрование растворов выполняли при помощи автоматического титратора фирмы «Radiometer» (Дания) и использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Турбидиметрическое титрование растворов ИПК проводили на спектрофотометре 150–20 фирмой «Hitachi» (Япония) при длине волны света  $\lambda=500$  нм. Использовали величину относительного поглощения света  $\tau/\tau_0$ , где  $\tau_0$  — максимальное поглощение света в данном опыте. Седиментационные исследования растворов поликомплексов осуществляли с помощью ультрацентрифуги «Beckman-E» (США) при скорости вращения ротора 56 000 об/мин и  $20^{\circ}$ . Изучение распределения полимерных реагентов проводили методом скоростной седиментации в сканирующем варианте на ультрацентрифуге «Beckman-E» с УФ-оптикой при длине волны 342 нм. Для определения составов нерастворимых поликомплексов использовали препаративное центрифугирование с помощью центрифуги T-24 (Венгрия) при скорости вращения ротора 15 000 об/мин и  $20^{\circ}$ .

Смешение растворов ПАК и КПВТ-β в эквимольных соотношениях (в расчете на все звенья КПВТ-β) во всех случаях приводит к образованию нерастворимых ИПК, которые выделяются из раствора в виде высокодисперсного осадка.

На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования этих смесей. Можно выделить две группы кривых: первую группу, отвечающую значениям  $\beta$  в интервале 0–0,15, и вторую — значениям  $\beta$  в интервале 0,30–0,90. Поведение систем, которым соответствуют кривые первой группы (кривые 1–4), качественно аналогично поведению интерполимерного комплекса ПАК–ПВТ, образованного только водородными связями. Вместе с тем pH исходных смесей ПАК и КПВТ-β понижается (точки на ординате кривых титрования) по мере увеличения  $\beta$ . В работе [5] показано, что в кислой области наряду с водородными связями в образовании ИПК принимают участие также и солевые связи. Поскольку при образовании каждой солевой связи между кватернизованным звеном КПВТ-β и карбоксильной группой ПАК в раствор выделяется протон, эти данные свидетельствуют об увеличении вклада электростатических взаимодействий в стабилизацию ИПК.

На кривых титрования 1–4 наблюдаются плато, соответствующие разрушению системы интерполимерных водородных связей в ИПК вследствие ионизации карбоксильных групп при практически постоянном значении pH. Постоянство pH указывает на кооперативный характер этого превращения. Чем выше по шкале pH располагается плато, тем устойчивее система водородных связей [8]. Видно, что для кватернизованных КПВТ-β ( $\beta=0,05; 0,10$  и  $0,15$ ) разрушение ИПК наблюдается при более

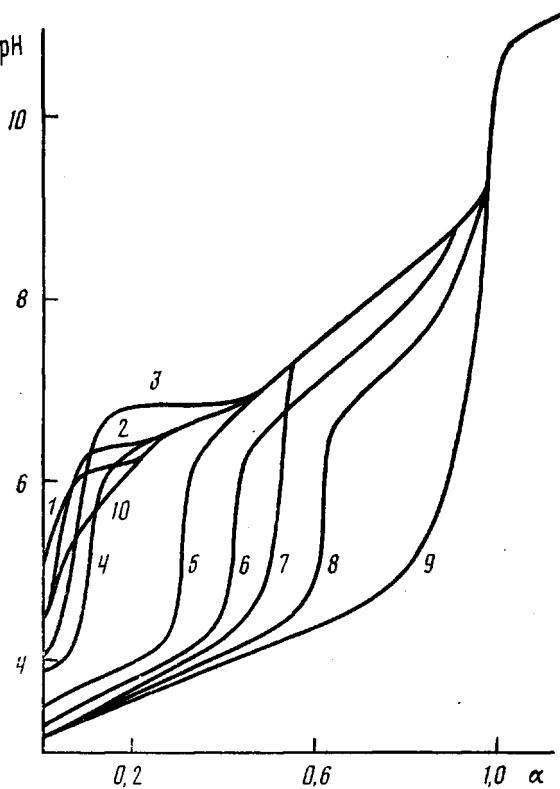


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования эквимольных смесей ПАК – КПВТ- $\beta$ .  $\beta=0$  (1); 0,05 (2); 0,10 (3); 0,15 (4); 0,30 (5); 0,50 (6); 0,65 (7); 0,80 (8) и 0,90 (9); 10 – ПАК.  
 $c_{\text{ПАК}}=0,0025 \text{ моль/л}; 20^\circ$

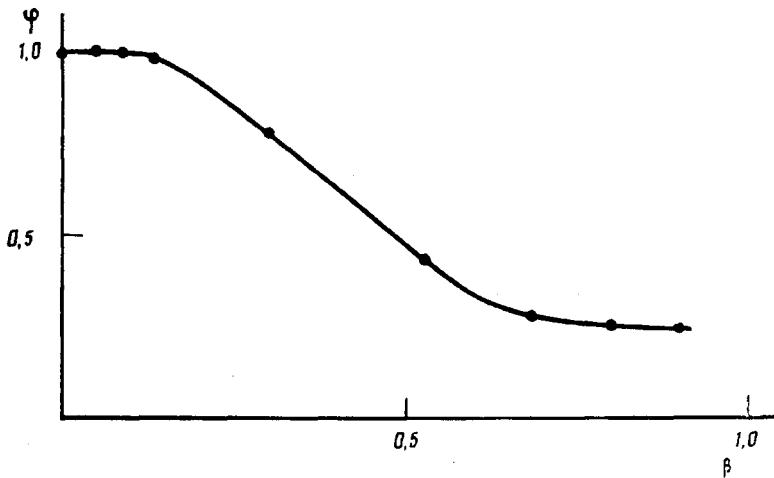


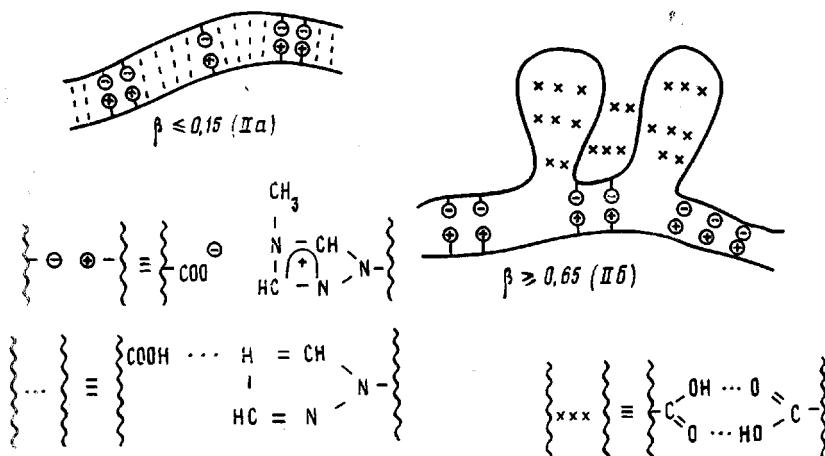
Рис. 2. Зависимость состава полизелектролитного комплекса ПАК – КПВТ- $\beta$  ( $\phi$ ) от степени кватернизации сополимера КПВТ- $\beta$  при  $pH=3; 20^\circ$ ;  $c_{\text{ПАК}}=0,0005 \text{ моль/л}$

высоких значениях pH, чем для ИПК ПАК – ПВТ ( $\beta=0$ ), стабилизированных только водородными связями. Это означает, что солевые связи, образующиеся между кватернизованными звеньями КПВТ- $\beta$  и карбоксильными группами ПАК, увеличивают стабильность кооперативной системы интерполимерных водородных связей, образующихся между некватернизованными звеньями КПВТ- $\beta$  и протонированными карбоксильными группами ПАК. Таким образом, отчетливо проявляется синергиче-

ский эффект взаимного влияния различных по природе связей, при этом наибольшей стабильностью обладают ИПК, образованные ПАК и КПВТ-0,10.

Смешение растворов высоко кватернизованных сополимеров второй группы с ПАК сопровождается значительным понижением pH (кривые 5–9), что свидетельствует об образовании поликомплексов, стабилизированных преимущественно солевыми интерполимерными связями. Ранее показано [5], что некватернизованные звенья КПВТ- $\beta$  не протонируются в условиях наших экспериментов и способны образовывать только водородные связи с  $-\text{COOH}$ -группами ПАК. Отсюда следует, что в образовании солевых связей участвуют только кватернизованные звенья КПВТ- $\beta$ .

Рисунок 2 демонстрирует изменение состава нерастворимого ИПК, образующегося в кислых средах (при pH=3) при увеличении степени кватернизации КПВТ- $\beta$ . Состав ИПК  $\phi = [\text{ПАК}]/[\text{КПВТ-}\beta]$  определяли из данных турбидиметрического титрования и выражали в терминах отношения общего количества звеньев КПВТ- $\beta$  к звеньям ПАК. Анализ состава надосадочной жидкости, находящейся в контакте с нерастворимыми ИПК, свидетельствует о том, что  $\phi$  являются характеристическими величинами и не зависят от состава реакционной смеси. Видно, что  $\phi$  изменяется от 1 при малых  $\beta$  ( $\beta \leq 0,15$ ) до 0,33 при больших значениях  $\beta$  ( $\beta \geq 0,65$ ). Последние отвечают ИПК, трехкратно обогащенному звеньями ПАК. Структурные фрагменты двух обнаруженных типов ИПК схематически можно изобразить следующим образом:



Тип структуры IIa соответствует интерполимерным комплексам ПАК – КПВТ, образованным КПВТ- $\beta$  с малыми значениями  $\beta$ , которые стабилизированы преимущественно интерполимерными водородными связями. Для поликомплексов с большими значениями  $\beta$  характерен тип структуры IIb, в которой интерполимерные солевые связи играют доминирующую роль. Для них характерно наличие значительного избытка  $-\text{COOH}$ -групп ПАК, включенных в петли и связанных друг с другом водородными связями. Таким образом, по мере увеличения степени кватернизации КПВТ- $\beta$  в интервале значений  $\beta=0,15\text{--}0,60$  происходит изменение состава ИПК  $\phi$  и превращение ИПК одного типа в поликомплексы другого типа.

Поведение ИПК качественно изменяется при повышении pH среды, т. е. при ионизации карбоксильных групп ПАК в частицах ИПК. Внутри- и межмолекулярные водородные связи при этом разрушаются, а количество интерполимерных солевых связей в частице ИПК увеличивается [9]. Это сопровождается изменением состава поликомплекса и появлением зависимости состава ИПК от состава реакционной смеси. Более того, при  $\text{pH} \geq 7$  удается наблюдать образование как растворимых, так и нерастворимых поликомплексов. В нейтральной среде, где водородные

связи в ИПК практически полностью разрушены, а цепи ПАК и КПВТ- $\beta$  удерживаются друг с другом только солевыми связями, мы фактически имеем дело с электростатическими полиэлектролитными комплексами. В них один из полиэлектролитов (полиакрилат натрия (ПАНа)) характеризуется высокой плотностью заряда. Плотность заряда другого (КПВТ- $\beta$ , которая однозначно определяется количеством кватернизованных звеньев) можно заранее варьировать в широких пределах, задаваемых условиями синтеза сополимера.

На рис. 3 приведены кривые турбидиметрического титрования бессолевого нейтрального раствора ПАНа растворами КПВТ- $\beta$ .

Видно, что при добавлении растворов КПВТ- $\beta$  к растворам ПАНа система остается гомогенной вплоть до определенного, характерного для каждого значения  $\beta$  состава реакционной смеси  $\Phi_{\text{пр}}$ . На седиментограммах таких растворов наблюдается единственный пик, соответствующий нестехиометричному полиэлектролитному комплексу (НПЭК), коэффициент седиментации которого растет по мере обогащения его звеньями КПВТ- $\beta$ . При дальнейшем увеличении содержания КПВТ- $\beta$  в реакционной смеси наблюдается возрастание мутности системы. Элементный анализ осадка показывает, что для всех изученных сополимеров в осадок выделяются ПЭК, состав которых отвечает одинаковому содержанию в них противоположно заряженных звеньев, т. е. карбоксилатных групп ПАНа и кватернизованных звеньев КПВТ- $\beta$ . Выход такого нерастворимого стехиометричного ПЭК (СПЭК) растет пропорционально количеству добавляемого КПВТ- $\beta$  до тех пор, пока состав реакционной смеси не совпадает с составом СПЭК.

При высоких степенях кватернизации КПВТ- $\beta$  ( $\beta \geq 0,50$ ) эти СПЭК выделяются в виде гидратированных осадков. Если плотность заряда в цепях КПВТ мала ( $\beta \leq 0,15$ ), образуются коацерваты, т. е. ПЭК выделяются в виде микрокапель вязкой жидкости, причем объем концентрированной фазы в 30–40 раз меньше объема разбавленной. Для таких систем (в отличие от ПЭК с высокой плотностью заряда)<sup>1</sup> в разбавленной фазе остается определенное количество обоих компонентов (для  $\beta = 0,05$  – около 30%; для  $\beta = 0,10–15\%$  ПАНа). При этом их соотношение в расчете на заряженные группы также оказывается эквимольным. Из данных по седиментации коацерватов, в том числе и в сканирующем варианте регистрации (при длине волны, соответствующей поглощению пиреновой метки), следует, что в разбавленной фазе существуют предельно растворимый НПЭК и несвязанный КПВТ- $\beta$ .

Рассмотрим условия образования, состав и свойства водорастворимых НПЭК, обогащенных звеньями ПАНа, который играет роль лиофилизирующего компонента.

Мы установили, что водорастворимые НПЭК такого типа могут быть получены без добавления низкомолекулярного электролита, если степень кватернизации КПВТ- $\beta$  не превышает 0,5, т. е. в этих системах нет кинетических затруднений, которые препятствуют равномерному распределению поликатионов КПВТ- $\beta$  по лиофилизирующему полиакрилат-анионам. Кинетические затруднения возникают для поликатионов с более высокой плотностью заряда ( $\beta \geq 0,50$ ). В этом случае для получения водорастворимых НПЭК в реакционную систему необходимо добавить низкомолекулярную соль [10].

Очевидно, что в НПЭК, образованных с участием сополимеров, содержащих наряду с заряженными также и незаряженные звенья, последние должны создавать дефекты типа «петель» и «хвостов» и включаться в такие дефекты. На примере НПЭК ПАНа – КПВТ- $\beta$  можно проследить влияние нарушений электростатической комплементарности, создаваемых гидрофильными неионогенными звеньями, на состав и свойства поликомплексов.

На рис. 4 представлена зависимость составов растворимых поликомплексов  $\Phi_{\text{пр}}^N$  и  $\Phi_{\text{пр}}^M$ , включающих минимальное необходимое для растворения избыточное количество карбоксилатных групп, от  $\beta$ . Определение  $\Phi_{\text{пр}}^M$  совпадает с введенным ранее определением  $\Phi_{\text{пр}}$ , а  $\Phi_{\text{пр}}^N = \beta \cdot \Phi_{\text{пр}}^M$ , т. е..

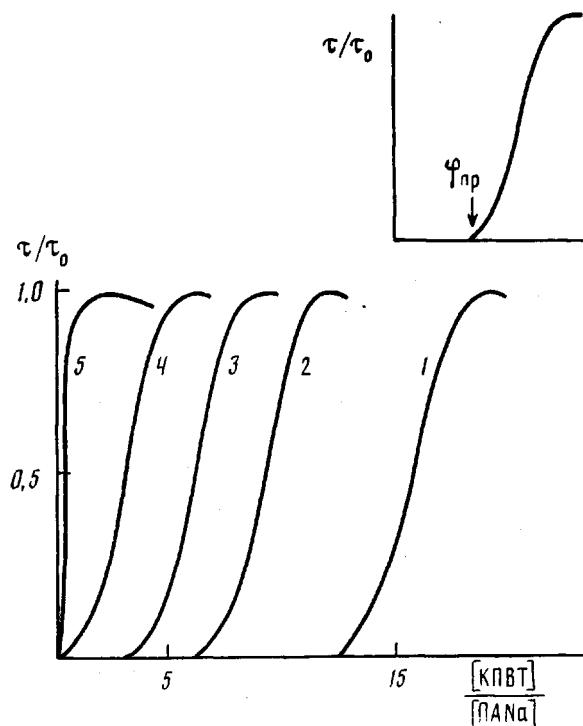
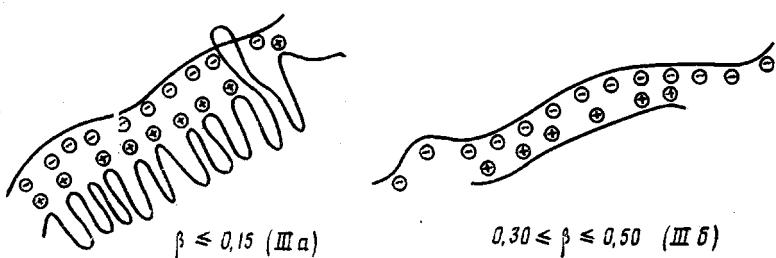


Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования растворов ПАNa растворами КПВТ- $\beta$ .  $\beta=0,05$  (1); 0,10 (2); 0,15 (3); 0,30 (4); 0,90 (5) в бессолевых средах. Концентрация ПАNa=0,0005 моль/л; 20°

выражается в терминах отношения количества кватернизованных звеньев КПВТ к количеству звеньев полиакрилат-аниона, включенных в НПЭК. Видно, что в бессолевых средах значения  $\varphi_{\text{пр}}^{\text{м}}$  резко уменьшаются при увеличении  $\beta$ , в то же время значения  $\varphi_{\text{пр}}^{\text{Н}}$  для НПЭК, образованных ПАNa и КПВТ- $\beta$  низкой степени кватернизации ( $\beta \leq 0,15$ ) оказываются весьма высокими. Это хорошо согласуется с представлением о том, что большая часть заряженных групп КПВТ- $\beta$  участвует в образовании системы интерполимерных солевых связей. При этом цепи КПВТ- $\beta$  с низкой степенью кватернизации при взаимодействии с полионом должны принять относительно компактные конформации типа изображенных на схеме IIIa.



При более высоких степенях кватернизации КПВТ- $\beta$  образование большого числа малых петель, средний размер которых определяется длиной последовательностей некватернизованных звеньев, не удовлетворило бы условию образования максимального числа интерполимерных ионных связей. Поэтому цепи КПВТ в таких НПЭК, по-видимому, имеют преимущественно развернутые конформации. Иными словами, поликатион данной степени полимеризации оккупирует при больших значениях  $\beta$  более протяженный участок цепи ПАNa, чем при малых; это и показано на схеме IIIb.

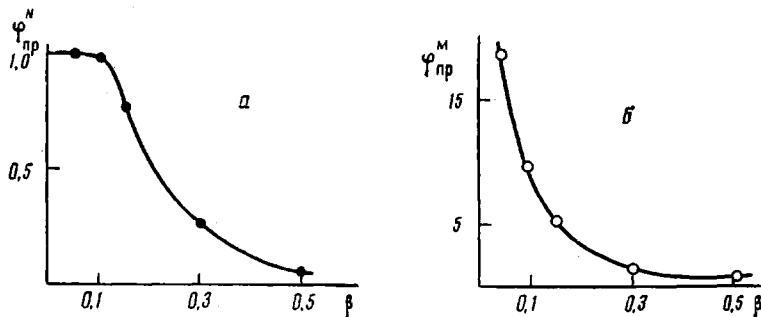


Рис. 4. Зависимость  $\varphi_{\text{пр}}^N$  (а) и  $\varphi_{\text{пр}}^M$  (б) НПЭК ПАНа – КПВТ от величины  $\beta$  в бессолевых растворах при  $\text{pH}=8$  и  $20^\circ$ . Концентрация ПАНа = 0,0005 моль/л

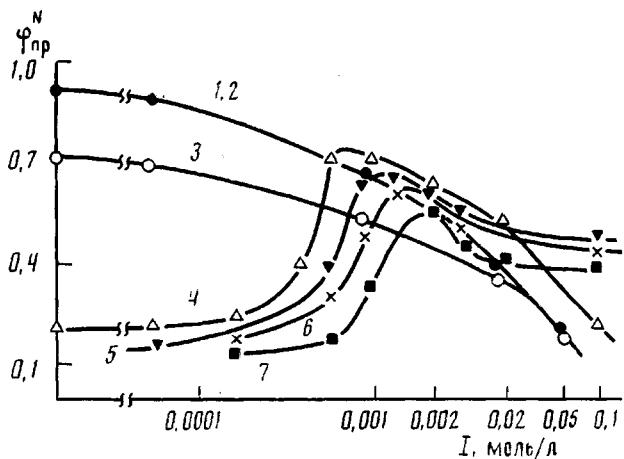
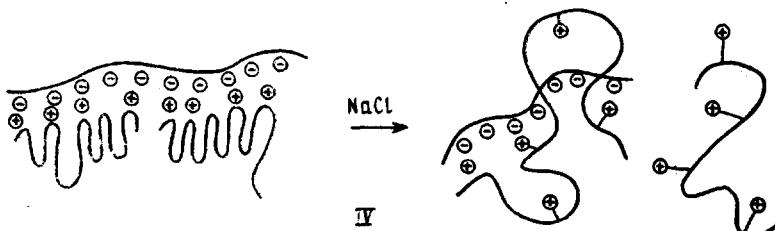


Рис. 5. Зависимость  $\varphi_{\text{пр}}^N$  от ионной силы  $I$  раствора NaCl для НПЭК ПАНа – КПВТ- $\beta$ .  $\beta=0,05$  (1); 0,10 (2); 0,15 (3); 0,30 (4); 0,50 (5); 0,65 (6); 0,90 (7).  $\text{pH}=8$ ;  $20^\circ$ ; концентрация ПАНа = 0,0005 моль/л

При этом в структурах типа IIIа лиофилизирующую роль играют петли, включающие незаряженные звенья КПВТ- $\beta$ , а в структурах типа IIIб – свободные участки цепи ПАНа. Это различие проявляется в том, что  $\varphi_{\text{пр}}^N$  в первом случае оказывается значительно выше ( $\approx 1$ ), чем во втором.

Поведение НПЭК типа IIIа и IIIб сильно отличается при введении в их бессолевые водные растворы простых солей. Как видно из рис. 5, введение NaCl в разбавленные растворы НПЭК ПАНа – КПВТ- $\beta$  при  $\beta < 0,15$  приводит к уменьшению величины  $\varphi_{\text{пр}}^N$ . Это можно объяснить увеличением среднего размера петель КПВТ- $\beta$ , включенных в частицы НПЭК  $\varphi_{\text{пр}}$ , при разрыве интерполимерных солевых связей, как показано на схеме



При этом протяженность участка ПАНа, оккупируемого цепью КПВТ- $\beta$ , увеличивается, а часть цепей КПВТ- $\beta$ , ранее включенных

в НПЭК, вытесняется в раствор. Процесс последовательного вытеснения одних цепей КПВТ- $\beta$  другими из частиц НПЭК по мере возрастания концентрации соли, а следовательно, и уменьшение величины  $\Phi_{\text{пр}}^N$  происходит вплоть до достаточно высоких значений ионной силы ( $I > 0,1$  моль/л), при которых НПЭК диссоциирует на отдельные компоненты.

В противоположность этому введение простых солей в водные растворы НПЭК, образованных КПВТ- $\beta$  с высокими  $\beta > 0,50$ , приводит к значительному возрастанию значений  $\Phi_{\text{пр}}^N$ , т. е. к эффекту, хорошо известному для НПЭК, образованных синтетическими полиэлектролитами с высокой плотностью заряда. Этот эффект обусловлен значительной компактизацией цепей КПВТ- $\beta$  ( $\beta > 0,50$ ), включенных в НПЭК, при разрыве части интерполиэлектролитных солевых связей [11].

Таким образом, содержание ионизированных групп в цепях сополимерных электролитов является важнейшим фактором, который определяет условия образования, состав и свойства интерполиэлектролитных комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Сергиева Е. И., Антипина А. Д., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1144.
2. Савинова И. В., Федосеева Н. А., Евдаков В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2050.
3. Bechtroff E. A., Bimendina L. S., Soltubaeva S. F. // Makromolek. Chem. 1978. В. 180. № 7. С. 1813.
4. Chatterjee K., Maihov A., Yadav D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. Р. 3694.
5. Нефедов Н. К., Касаин В. А., Татарова Л. А., Ивлева Е. М., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1418.
6. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касаин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
7. Махно Л. П., Ермакова Т. Г., Домнина Е. С., Татарова Л. А., Скворцова Т. Г., Лопырев В. А. А. с. 464584 СССР // Б. И. 1975. № 11. С. 66.
8. Abe K., Hasegawa M., Senoh S. // Makromolek. Chem. 1986. В. 187. № 4. С. 967.
9. Татарова Л. А., Нефедов Н. К., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Интерполимерные комплексы». Рига, 1989. С. 172.
10. Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 6. С. 1408.
11. 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  
15.02.90

I. V. Astaf'eva, R. I. Kalyuzhnaya, Kh. Kh. Khul'chaev,  
L. A. Tatarova, T. G. Yermakova, A. B. Zezin,  
V. A. Kabanov

#### CONDITIONS OF FORMATION OF SOLUBLE AND INSOLUBLE IN WATER INTERPOLYMER COMPLEXES OF PARTIALLY QUATERNIZED POLY-1-VINYL-1, 2, 4-TRIAZOLE

#### Summary

Influence of nonionogenic hydrophilic triazole units on conditions of formation, composition and properties of polycomplexes formed by polyacrylic acid and copolymers of 1-vinyl-1,2,4 with 1-vinyl-1,2,4-triazolium methasulfate (QPVT)- $\beta$  of various composition (degree of quaternization –  $\beta$ ) has been studied. In acidic media the salt bonds between quaternized units of QPVT- $\beta$  ( $\beta < 0,15$ ) and carboxylate groups of PAA increase the stability of the cooperative system of interpolymer hydrogen bonds between nonquaternized units of QPVT- $\beta$  and protonized carboxyl groups of PAA. For  $\text{pH} \geq 7,0$  structure and properties of polycomplexes stabilized in these conditions only with ionic interactions depend on  $\beta$  values and ionic strength of the solution.