

УДК 541(49+64)

© 1991 г. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, М. Г. Краковяк,
Б. Б. Лущик

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОПОЛИМЕРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

При исследовании межполимерных взаимодействий в растворе методом поляризованной люминесценции установлено, что интерполимерные комплексы образуются не только при взаимодействии полимерных цепей гомополимеров комплементарного химического строения, но и при взаимодействии полимерных цепей гомо- и гетерополимера, содержащего всего лишь 20% звеньев, активных в образовании интерполимерных комплексов. Установлены факторы, влияющие на формирование и стабильность таких комплексов в воде для гомо- и гетерополимеров различного химического строения, образующих межполимерные водородные связи или электростатические контакты.

Представляет интерес вопрос, с какими особенностями химического строения взаимодействующих полимерных цепей связано формирование интерполимерных комплексов (ИПК). Возможно ли образование ИПК при взаимодействии гомо- и гетерополимеров с низким содержанием функциональных групп, участвующих в образовании ИПК, с нарушенной непрерывной последовательностью этих функциональных групп? До сих пор вопрос о взаимодействии полимерных цепей с изолированными функциональными группами, участвующими в образовании растворимых ИПК в разбавленных растворах, не обсуждался. Не установлен даже факт образования таких ИПК. Сopolимеры винилпирролидона, исследованные в работе [1], сохраняют непрерывную последовательность групп C=O, участвующих в образовании ИПК с полиметакриловой кислотой (ПМАК), поэтому данные работы [1] на поставленный вопрос не отвечают. Правда, для таких сopolимеров, взаимодействующих с неионизированной ПМАК в воде, интересным является вопрос о влиянии химического строения заместителей при карбонильных функциональных группах, активных в образовании ИПК, на структуру и стабильность ИПК. Эти данные получены в работе [2].

Для решения задачи, поставленной в настоящей работе, были выбраны взаимодействующие с гомополимерами сopolимеры с низким (<20%) содержанием групп, активных в образовании ИПК: протонодонорных, образующих водородные связи, или ионогенных заряженных, образующих электростатические контакты. В качестве гомополимеров с функциональными группами химически комплементарного строения активным группам сopolимеров использовали полимеры с протоноакцепторными группами: поливинилпирролидон (ПВП), поливинилкапролактам (ПВК), полиметакрилоиллупинин (ПМЛ) и полидиметиламиноэтилметакрилат (ПДМАЭМ). Последние два полимера являются также положительно заряженными полиэлектролитами. Строение исследованных полимеров представлено в табл. 1.

Так как при образовании ИПК существенно изменяется внутримолекулярная подвижность полимерных цепей (времена релаксации τ возрастают в 10–100 раз [3]), для установления факта образования ИПК изучали наносекундную динамику взаимодействующих макромолекул. Для проведения покомпонентного исследования многокомпонентной системы исследуемый компонент выделяли с помощью ковалентно

Таблица 1

Строение и обозначение исследованных полимеров

Полимер	Химическое строение
ПМАК	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (-\text{C}-\text{CH}_2-) \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \backslash \text{OH} \end{array}$
ПВП	$\begin{array}{c} (-\text{CH}-\text{CH}_2-) \\ \\ \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \quad \text{C=O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
Сополимер ВП—МАК (20%)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{BII}_{0,8}-(-\text{C}-\text{CH}_2-)_{0,2}- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \backslash \text{OH} \end{array}$
Сополимер ВП—АК (20%)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{BII}_{0,8}-(\text{CH}-\text{CH}_2-)_{0,2}- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \backslash \text{OH} \end{array}$
Сополимер ВП—квасцовая кислота (20%)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{BII}_{0,8}-(-\text{CH}-\text{CH}-)_{0,2}- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \backslash \text{OH} \end{array}$
Сополимер ВП—виниламин (13%)	$-\text{BII}_{0,87}-(-\text{CH}-\text{CH}_2-)_{0,13}-\text{NH}_2$
ПВК	$\begin{array}{c} (-\text{CH}-\text{CH}_2-) \\ \\ \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \quad \text{C=O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
ПДМАЭМ *	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (-\text{C}-\text{CH}_2-) \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_3\text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Сополимер ВП—ДМАЭМ * (13%)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (-\text{C}-\text{CH}_2-) \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \quad \text{N}^+\text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \quad \text{Cl}^- \end{array}$
ПМЛ ⁺	

Таблица 2

Времена релаксации индивидуальных полимерных цепей τ ПВК*, ПМЛ* в растворе и их изменение $\tau_{ИПК}/\tau$ при взаимодействии с гомо- или гетерополимерами, содержащими звенья карбоновой кислоты

Система	τ , нс	$\tau_{ИПК}$, нс	$\tau_{ИПК}/\tau$	τ , нс	$\tau_{ИПК}$, нс	$\tau_{ИПК}/\tau$
	вода, pH=3,5			метанол		
ПМАК – ПВК*	40	800	20	9	460	50
(ВП – МАК(20%)) – ПВК*	40	800	20	9	9	1
(ВП – МАК(20%)) – ПМЛ*	56	56	1	22	22	1
(ВП – АК(20%)) – ПВК*	40	120	3	9	9	1
(ВП – кротоновая кислота(20%)) – ПВК*	40	40	1	9	9	1

Примечание. [COOH] : [звено гомополимера] = 1; * — люминесцентномеченный компонент системы. Концентрация полимера 0,5 мг/мл.

связанной с полимерной цепью люминесцентной метки. Изучение динамических характеристик взаимодействующих полимеров проводили с помощью метода поляризованной люминесценции [3]. Люминесцентно-меченные карбоксилодержащие гомо- и сополимеры получены реакцией 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами макромолекул [4]. Люминесцентно-меченный полиметакрилоиллупинин получен сополимеризацией метакрилоиллупинина с N-(9-антрилметил)метакриламидом¹ [5], ПДМАЭМ — реакцией сополимеризации основного мономера с 9-антрилметилметакрилатом [4], сополимер ВП – ДМАЭМ — реакцией NH₂-групп аллиламина, введенных в сополимер в количестве 1 мол.%, с антракарбонилизоцианатом. Меченные ПВП и ПВК получены по способу [3]. ММ исследованных полимеров и сополимеров находились в пределах 1,5·10⁴–2,0·10⁵. Исследование взаимодействия ПМЛ с карбоксилодержащими полимерами и сополимерами проводили при значениях pH=6,0, т. е. в условиях, когда ПМЛ полностью заряжен. Реакции обмена в растворе ИПК, исследовали методом поляризованной люминесценции в соответствии с методикой [6].

В настоящей работе было обнаружено, что ИПК образуются даже при отсутствии в полимерных цепях взаимодействующих макромолекул непрерывной последовательности активных функциональных групп.

Обнаружено также, что закономерности взаимодействия полимерных цепей сополимеров с низким содержанием групп, активных в образовании ИПК, с гомополимерами зависят прежде всего от природы сил взаимодействия (водородная связь или электростатические контакты).

Получены данные, показывающие, что для образования ИПК сополимер — гомополимер с межполимерными водородными связями существенно наличие второго стабилизирующего фактора — гидрофобных контактов. Один и тот же сополимер ВП: неионизированная МАК=80:20 в воде образует ИПК не со всеми поливиниламидаами, как гомополимер ПМАК [2], а лишь с ПВК. В системе сополимер (ВП – МАК(20%)) – ПВК в воде $\tau_{ПВК}$ возрастают от 40 до >700 нс, т. е. заторможенность цепей ПВК в ИПК ПВК – (ВП – МАК(20%)) столь же велика, как и в ПВК – ПМАК (табл. 2). В метаноле из-за отсутствия межполимерных гидрофобных контактов ИПК ПВК – (ВП – МАК(20%)) не образуется, и $\tau_{ВМП}$ цепей ПВК в метаноле сохраняет значение 9 нс при добавлении в этот раствор сополимера ВП – МАК(20%) при соотношении звено МАК : звено ВК ≥ 1, но увеличивается до 460 нс при замене этого сополимера гомополимером ПМАК (табл. 1).

О роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации ИПК (ВП – МАК(20%)) – ПВК в воде свидетельствует влияние на межполимерные контакты такой модификации ПВК, как присоединение к макромолекулам ПВК антраценового ядра (одного на макромолекулу). Правда, его влияние на стабилизацию ИПК сополимер (ВП – МАК(20%)) – ПВК обнаруживается лишь в протекании реакции обмена [6] сополимер (ВП – МАК) – ПВК+ПВК \rightleftharpoons сополимер (ВП – МАК) – ПВК⁺+ПВК (рис. 1)

¹ Метакрилоиллупинин любезно предоставлен Х. А. Мирзахидовым (ТашГУ), сополимеры винилпирролидона – сотрудниками лаборатории Е. Ф. Панарина (ИВС АН СССР).

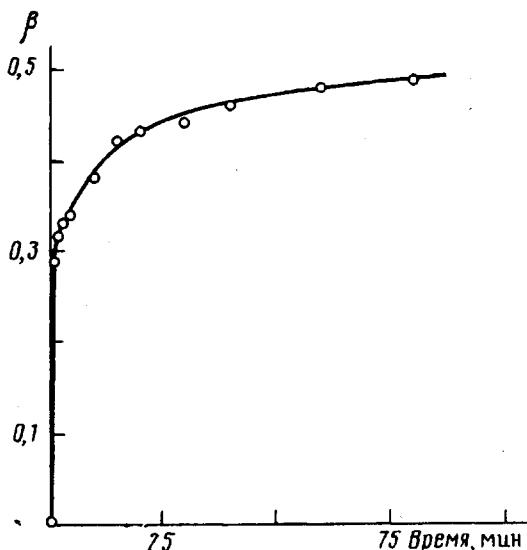
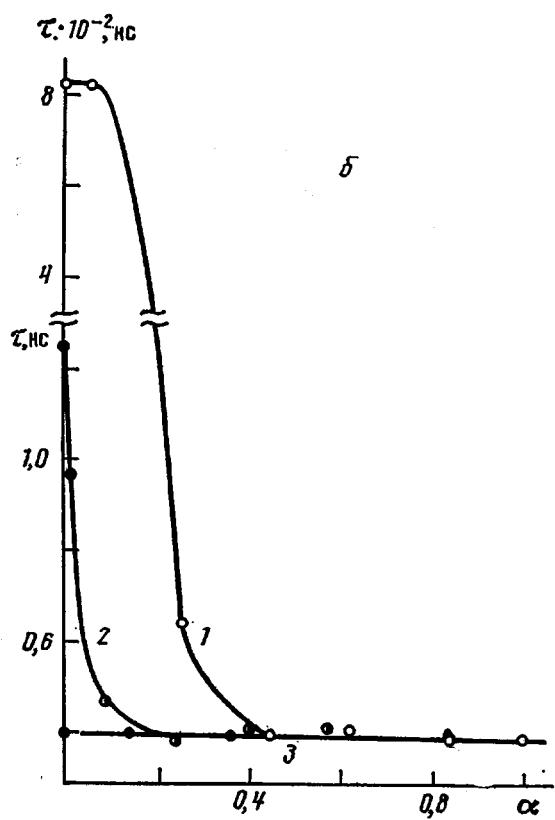
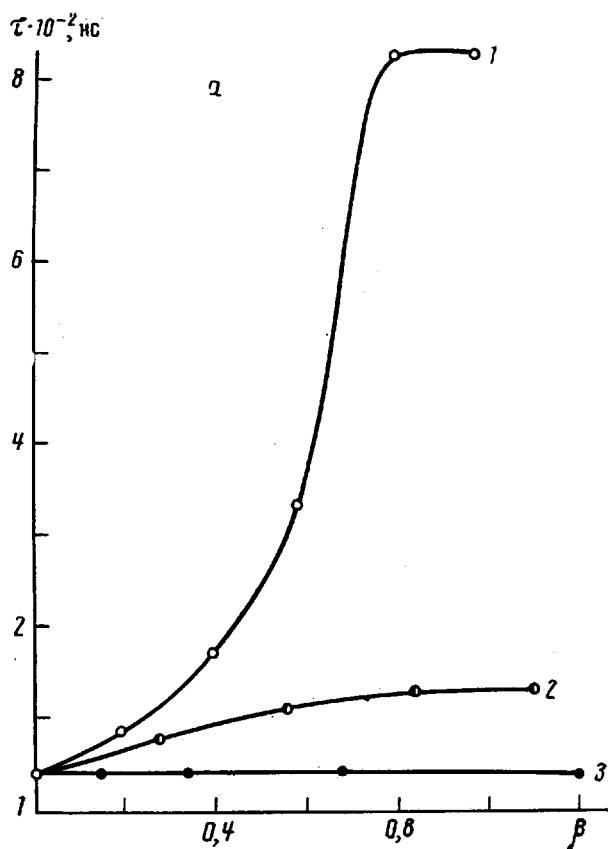


Рис. 1. Изменение во времени доли β молекул сополимера ВП – МАК, перешедших из комплекса сополимер (ВП – МАК) – ПВК в воде ($\text{pH}=3,6$) на молекулы добавленного в раствор ПВК*, модифицированного ковалентным присоединением антраценового ядра. Соотношение взаимодействующих компонентов в растворе $[\text{МАК}]:[\text{ПВК}]=0,5$, $[\text{МАК}]:[\text{ПВК}+\text{ПВК}^*]=0,25$; $c_{\text{ПВК}}=c_{\text{ПВК}^*}=0,3 \text{ мг/мл}$; 25°

В ходе реакций обмена практически все молекулы сополимера ВП – МАК переходят с немеченых молекул ПВК на меченные молекулы ПВК*, т. е. молекулы ПВК* весьма эффективно конкурируют с молекулами ПВК. Другим фактором, от которого зависит образование ИПК сополимера с гомополимером, является взаимодействие звеньев сополимера с макромолекулярным окружением в макромолекулах сополимера. Оказывается, что только звенья сополимера, свободные от внутрицепных контактов, могут участвовать в образовании ИПК. По этой причине сополимеры ВП с одинаковым (20%) содержанием, но разным распределением звеньев карбоновых кислот (квасцовой, акриловой (АК), метакриловой (МАК)) по-разному взаимодействуют с ПВК в водных растворах (рис. 2, а). Известно, что в ряду сополимеров ВП – квасцовую кислоту, ВП – АК, ВП – МАК распределение звеньев карбоновых кислот меняется от статистического до микроблочного [7, 8]. При статистическом распределении звеньев квасцовой кислоты в сополимерах ВП – квасцовую кислоту все COOH-группы включены в водородную связь с соседними по цепи полимера звеньями ВП. С увеличением длины микроблоков звеньев карбоновой кислоты в цепи сополимера в ряду ВП – АК, ВП – МАК увеличивается доля звеньев карбоновой кислоты, свободных от контактов с соседними звеньями макромолекулярного окружения и способных к образованию межполимерных связей с группами C=O ПВК (табл. 1). При статистическом распределении звеньев квасцовой кислоты в сополимере ИПК ПВК – (ВП – квасцовую кислоту (20%)) не образуется, а ИПК ПВК – (ВП – АК (20%)) и ПВК – (ВП – МАК (20%)) образуются, но характеризуются разной долей межмолекулярных контактов и разрушаются при разных значениях степени ионизации α карбоксильных групп (рис. 2, б).

Рис. 2. Влияние строения звена карбоновой кислоты сополимера ВП – карбоновая кислота (20%) на взаимодействие сополимеров ВП – МАК (20%) (1), ВП – АК (20%) (2), ВП – квасцовую кислоту, (20%) (3) с ПВК* в воде ($\text{pH}=3$, $\alpha=0$) при разных соотношениях взаимодействующих цепей β – [звено карбоновой кислоты] : [звено ПВК] (а) и при разных степенях ионизации карбоксильных групп сополимера α и $\beta=1$ (б), $c_{\text{ПВК}}=0,5 \text{ мг/мл}$, 25°



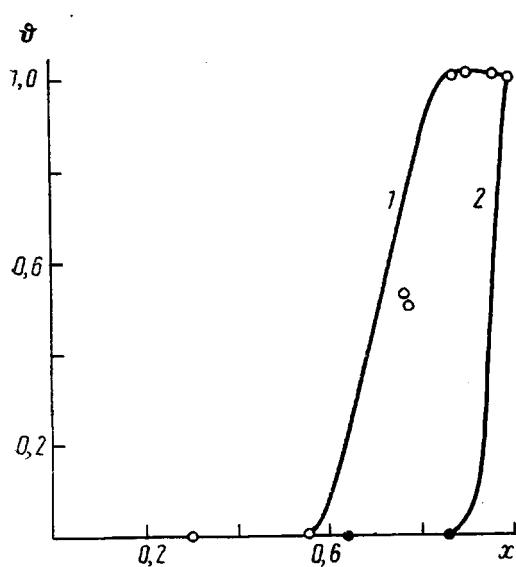


Рис. 3

Рис. 3. Влияние доли неионизованных карбоксильных групп ПМАК x на связывание молекулами ПМАК молекул PML^+ (1) и PDMAEM^+ (2) в водно-солевом растворе (1,6 м. NaCl). $[\text{ПМАК}] : [\text{PML}] = [\text{ПМАК}] : [\text{PDMAEM}] = 1$ (в молях мономерных звеньев). θ – доля цепей ПМЛ (ПДМАЭМ), связанных ПМАК; $c_{\text{PML}} = 0,8 \text{ мг/мл}$, $c_{\text{PDMAEM}} = 1,4 \text{ мг/мл}$; 25°

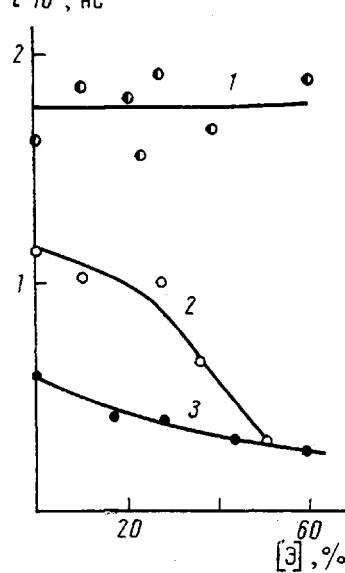


Рис. 4

Рис. 4. Влияние содержания этанола на взаимодействие ПМЛ $^+$ с частично ионизованной ПМАК ($c_{\text{PMAK}} = 0,5$, pH=5,8) (1) и с неионизированной ПМАК ($c_{\text{PMAK}} = 0$, pH=2,3) (2) в водном растворе. $\beta = [\text{ПМАК}] : [\text{PML}] = 1$; $c_{\text{PML}} = 0,3 \text{ мг/мл}$; 25° . τ приведены к вязкости воды при 25° , вязкость $0,89 \text{ сП}$. 3 – значения τ ПМЛ $^+$ в водно-спиртовых растворах

Еще одним фактором, влияющим на взаимодействие сополимера, содержащего протонодонорные группы, с гомополимером, содержащим протоноакцепторные группы, является массивность заместителей при протоноакцепторной группе (рис. 3). В отличие от гомополимера ПМАК ($\alpha = 0$), образующего ИПК с ПМЛ $^+$ и с ПДМАЭМ $^+$, сополимер ВП – МАК (20%) ($\alpha = 0$) не взаимодействует ни с ПМЛ $^+$, ни с ПДМАЭМ $^+$. Только при увеличении длины последовательности, включающей неионизованные звенья МАК, ПМЛ $^+$ и ПДМАЭМ $^+$ включаются в ИПК, что показано на примере взаимодействия частично ионизованной ПМАК с ПМЛ $^+$ и ПДМАЭМ $^+$ в водно-солевом растворе при высокой ионной силе (1,6 м. NaCl), т. е. в условиях, исключающих электростатические контакты. При этом доля неионизованных групп ПМАК, необходимых для образования ИПК, тем выше, чем сильнее экранирующее действие заместителя при группе C=O гомополимера. ИПК ПМАК – ПМЛ $^+$ образуется при доле неионизованных COOH-групп ПМАК, равной 0,6–0,7, а ПМАК – ПДМАЭМ $^+$ – 0,9–0,95 (рис. 3).

Таким образом, из представленных данных следует, что сополимеры с низким содержанием активных в образовании ИПК протонодонорных групп образуют ИПК с гомополимерами, содержащими протоноакцепторные группы, если протонодонорные группы сополимера не взаимодействуют с макромолекулярным окружением молекул сополимера; если наряду с межполимерными водородными связями (весьма редкими – одна водородная связь на 15 звеньев сополимера или 6 таких связей на макромолекуле с $M \sim 110^4$) образуются гидрофобные контакты между звеньями сополимера и гоморолимера. И если протоноакцепторные группы гомополимера не заэкранированы массивными группировками.

Взаимодействие сополимеров, содержащих ионогенные группы, с гомополиэлектролитами из-за иной природы сил взаимодействия (электростатических контактов), в отличие от особенностей взаимодействия сопо-

Таблица 3

Времена релаксации индивидуальных полимерных цепей τ в воде (рН=6) и их изменение при взаимодействии с гомо- и гетерополимерами, содержащими ионизованные звенья карбоновых кислот, в водно-солевых растворах

Система	τ , нс	$\tau_{\text{ИПК}}$, нс	$\tau_{\text{ИПК}}/\tau$	$\tau_{\text{ИПК}}/\tau$
	в воде, pH=6,0			в 0,6 м. NaCl
ПМАК ⁻ – (ПМЛ ⁺) *	60	400	7	1
(ВП – КК ⁻ (20%)) * – ПМЛ ⁺	30	230	8	1
(ВП – КК ⁻ (20%)) * – (ВП – ВА ⁺ (13%))	30	65	2	1
ПМАК ⁻ – (ПДМАЭМ ⁺) *	28	400	14	1
ПМАК ⁻ – (ВП – ДМАЭМ ⁺ (13%)) *	24	26	1	1

Примечание. КК — кротоновая кислота. [COO⁻] : [звено+] = 1. Концентрация полимера 0,5 мг/мл.

лимеров с протонодонорными и протоноакцепторными группами, нечувствительно к микроблоочности распределения функциональных групп (гетерогенности) сополимера (звеньев карбоновых кислот в сополимерах с ВП), так как ионизованные звенья карбоновых кислот в сополимерах с ВП не взаимодействуют с макромолекулярным окружением, но чувствительны к изменению массивности заместителей при заряженных группах в сополимерах (табл. 3).

Так, сополимер ВП – ДМАЭМ⁺ (13%) при взаимодействии с гомополимером ПМАК ($\alpha=1$) образует межмолекулярные контакты, приводящие лишь к незначительному изменению $\tau_{\text{ВМП}}$ взаимодействующих полимерных цепей (от 24 до 26 нс), тогда как при взаимодействии гомополиэлектролитов ПДМАЭМ⁺ и ПМАК ($\alpha=1$) значение $\tau_{\text{ВМП}}$ возрастает до >400 нс. Объемные заместители при заряженных группах гомополиэлектролита (ПМЛ⁺) не влияют столь значительно на образование ИПК при взаимодействии с заряженными группами сополимера (ВП – МАК⁻, ВП – (кротоновая кислота)⁻). Даже при низком содержании (4%) COO⁻-групп в сополимерах ВП – МАК⁻ при взаимодействии с ПМЛ значения $\tau_{\text{ВМП}}$ изменяются от 44 до 110 нс (при взаимодействии гомополиэлектролитов до >400 нс). Интерполимерные комплексы, стабилизированные электростатическими контактами, в отличие от ИПК, стабилизованных водородными связями, не разрушаются при добавлении к воде органического растворителя (рис. 4), т. е. вклад электростатических взаимодействий является определяющим. В водно-солевом растворе (ионная сила 0,6) такие ИПК полностью разрушаются (табл. 3). Важно отметить, что сополимеры с ионогенными группами (20%) взаимодействуют не только с гомополиэлектролитами с образованием ИПК, но и с сополимерами, содержащими всего лишь 13% противоположно заряженных групп (табл. 3).

Таким образом, при взаимодействии сополимеров с низким содержанием (20%) групп, активных в образовании ИПК, с гомополимерами в воде ИПК образуются, но их образование и стабильность чувствительны ко всем факторам, влияющим на длительность межполимерных контактов (стрическое нагружение взаимодействующих групп или участие этих групп в образовании внутримакромолекулярных контактов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курманбаева А. А., Бимендин А. А., Бектуров Е. А. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Интерполимерные комплексы». М., 1984. С. 91.
2. Рамазанова М. Р. Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1988.
3. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
4. Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Аманьева Т. Д., Панарин Е. Ф., Соловьев М. В., Горбунова О. П., Гаврилова И. И., Кирш Ю. Е., Паутов В. Д., Рамазанова М. Р., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 598.
5. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Лущик В. Б., Мирзагидов Х. А., Мусаев У. Н., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10 С. 772.
6. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 5. С. 1096.

7. Ушаков С. Н., Кропачев В. А., Трухманова Л. Б., Груз Р. И., Маркелова Т. М. //
Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 8. С. 1807.
8. Усманов А. Х. Автореф. ... канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТИЦ, 1976.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
04.06.90

Ye. V. Anufrieva, V. D. Pautov, M. G. Krakovyak,
V. B. Lushchik

INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE
OF HETEROPOLYMERS ON FORMATION AND STABILITY
OF INTERPOLYMER COMPLEXES

S u m m a r y

Interpolymer interactions in solution have been studied by the polarization luminescence method. Interpolymer complexes are shown to be formed not only as a result of interaction of polymer chains of homopolymers of the complementary chemical structure, but also as a result of interaction of polymer chains of homo- and hetero-polymers containing only 20% of reactive groups. Factors affecting the formation and stability of such complexes in water have been determined for homo- and hetero-polymers of various chemical structure forming the interpolymer hydrogen bonds or electrostatic contacts.