

© 1991 г. В. А. Превыш, В. А. Ефремов, В. Б. Рогачева,  
В. А. Касаинкин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

## ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ РЕАКЦИИ

Изучено фракционирование, сопровождающее реакции между противоположно заряженными линейными, а также линейным и сетчатым полиэлектролитами. Показано, что реакции между противоположно заряженными линейными полиэлектролитами, проводимые в условиях свободного обмена полионами между раствором и частицами образующегося поликомплекса, могут служить эффективным способом фракционирования полидисперсных полимеров.

В работах [1, 2] на примере реакции между олигомерами ПЭГ и относительно высокомолекулярными поликарбоновыми кислотами (реакции олигомер — матрица) было показано, что образование интерполимерных комплексов, стабилизированных водородными связями, сопровождается фракционированием олигомеров. При этом в интерполимерный комплекс включается относительно высокомолекулярная фракция ПЭГ, а раствор обогащается относительно короткими цепочками олигомера. Это явление, по мнению авторов [1, 2], связано с сильным влиянием длины цепи олигомера на константу устойчивости его комплексов с матрицей. В настоящей работе обнаружено и изучено аналогичное явление, сопровождающее реакции образования другого класса интерполимерных комплексов — полиэлектролитных комплексов (ПЭК), стабилизированных межцепными солевыми связями.

Синтез линейных полиакрилата натрия (ПАНа), поли-N-этил-4-винилпиридинийбромида (ПЭВПБ) и сетчатого ПАНа описаны в работах [3, 4]. В работе, использовали узкие фракции ПЭВПБ ( $M_w=1,5 \cdot 10^5$ ;  $\bar{M}_n : \bar{M}_w : \bar{M}_z = 1,00 : 1,05 : 1,12$  и  $\bar{M}_w=0,5 \cdot 10^5$ ;  $\bar{M}_n : \bar{M}_w : \bar{M}_z = 1,00 : 1,02 : 1,05$ ) и нефракционированный линейный ПАНа ( $\bar{M}_w=1,6 \cdot 10^5$ ). Концентрация звеньев в равновесно набухшем геле сетчатого ПАНа составляла 0,01 осново-моль/л. ММР измеряли на гель-проникающем хроматографе высокого разрешения «Waters R-2» с хроматографической колонкой фирмы «Toyo Soda» с носителем TSK PW-5000. В качестве элюента использовали фосфатный буфер с  $pH=3$ ,  $J=0,1$  моль/л  $NaBr$ . Перед измерением исследуемые полимерные растворы приводили в диализное равновесие с элюентом.

Реакцию между ПЭВПБ (смесь двух фракций с  $\bar{M}_w=1,5 \cdot 10^5$  и  $\bar{M}_w=0,5 \cdot 10^5$  с равным весовым содержанием фракций) и полиакрилатом натрия ( $\bar{M}_w=1,6 \cdot 10^5$ ) проводили, титруя раствор поликатиона раствором полианиона в отсутствие добавок низкомолекулярного электролита. Концентрация исходных растворов ПЭВПБ составляла в различных опытах 0,05–0,10 моль/л. Исходный состав реакционной смеси  $z=[PANA]/[P\bar{E}V\bar{P}B]$  (в квадратных скобках указаны осново-мольные концентрации звеньев компонентов) варьировали в интервале  $0 < z \leq 0,7$ . В исследованном интервале  $z$  интерполиэлектролитная реакция приводит к образованию только нерастворимого стехиометрического ПЭК [5, 6], а в растворе остается не вступивший в реакцию избыточный ПЭВПБ. Концентрация последнего определяется составом реакционной смеси. Осадок нерастворимого стехиометрического ПЭК отделяли в ультракентрифуге, а непрореагировавший ПЭВПБ, находящийся в разбавленной фазе, анализировали методом ГПХ. Использовали детектор малоуглового лазерного фотометра рассеянного света, позволяющий измерять интенсивность светорассеяния в процессе элюирования образца из хроматографической ко-

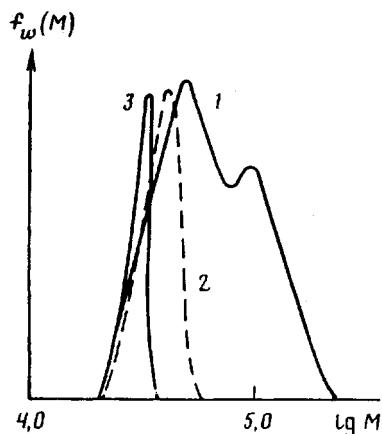


Рис. 1. Кривые ММР исходной смеси фракций ПЭВПБ (1) и ПЭВПБ, оставшегося в растворе после добавления различных количеств ПАНа и отделения осадка ПЭК (2, 3).  $z=0,5$  (2) и  $0,7$  (3)

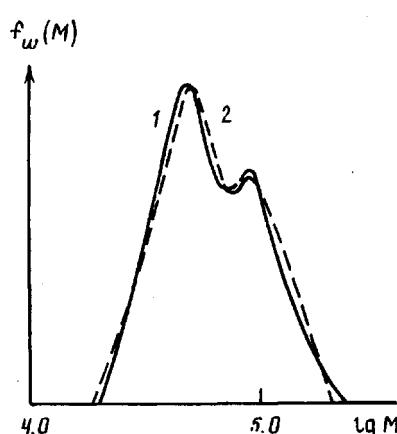


Рис. 2. Кривые ММР исходной смеси фракций ПЭВПБ (1) и ПЭВПБ, оставшегося в равновесной жидкости после сорбции сетчатым ПАНа (2).  $z=0,5$  (2)

лонки, и концентрационный детектор (дифференциальный рефрактометр). Такая схема детектирования позволяет непосредственно определять мгновенную молекулярную массу полимерного образца в процессе элюирования его из хроматографической колонки и, следовательно, строить абсолютную кривую ММР, не пользуясь при этом калибровочными зависимостями.

На рис. 1 приведены кривые ММР смеси исходных фракций ПЭВПБ (кривая 1) и ПЭВПБ, остававшегося в растворе после добавления различных количеств ПАНа и отделения осадка ПЭК (кривые 2 и 3). В первых трех строках таблицы приведены значения средних молекулярных масс тех же образцов ПЭВПБ. Видно, что при увеличении содержания ПАНа в реакционной смеси наблюдается понижение средней молекулярной массы и сужение ММР поликатиона, не вступившего в интерполимерную реакцию с ПАНа. Это означает, что в интервале составов реакционной смеси  $0 < z < 1$  в интерполимерную реакцию с ПАНа преимущественно вступает относительно высокомолекулярная фракция поликатиона, а относительно короткие цепи ПЭВПБ остаются в растворе.

Приведенные данные показывают, что интерполиэлектролитная реакция образования нерастворимых ПЭК, как и интерполимерная реакция получения поликомплексов, стабилизированных водородными связями [1, 2], сопровождается фракционированием избыточного компонента. Проведенное ранее исследование равновесий интерполимерных реакций между противоположно заряженными полионами различной степени полимеризации показало, что константа связывания высокомолекулярным полизе-

#### Значения молекулярных масс ПЭВПБ, оставшегося в реакционных смесях различного состава после отделения ПЭК

Опыт, №	Состав исходной смеси ( $z = [\text{ПАНа}]/[\text{ПЭВПБ}]$ )	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-4}$
1	0	7,9	9,6
2	0,5	4,5	4,8
3	0,7	3,8	4,4
4	0,5 *	7,6	9,4

\* Реакция ПЭВПБ с сетчатым ПАНа.

ктролитом олигоэлектролита противоположного знака заряда резко возрастает в интервале весьма низких степеней полимеризации олигомера  $P_w=5-8$ , для системы поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилат — олигофосфат натрия [7]), а при дальнейшем увеличении длины цепи олигоэлектролита константа связывания становится столь высока, что практически весь олигомер включается в состав ПЭК. Это означает, что фракционирование полиэлектролитов в интерполимерной реакции между достаточно высокомолекулярными ПАНа и ПЭВПБ нельзя описать простой зависимостью константы равновесия реакции образования межцепных солевых связей от длины цепи.

Фракционирование, сопровождающее интерполиэлектролитные реакции, по-видимому, следует трактовать аналогично с фазовым разделением растворов обычных полидисперсных полимеров, происходящим при ухудшении качества растворителя [8]. В случае осадительного фракционирования полидисперсного полимера система, как известно, разделяется на две фазы: концентрированную и разбавленную. Концентрированная фаза содержит высокомолекулярную фракцию. Концентрированная фаза в нашем случае образуется с участием полимерного «осадителя», т. е. противоположно заряженного полиэлектролита. Она представляет собой набухший стехиометричный ПЭК, который обогащен относительно высокомолекулярной фракцией полиэлектролита, присутствующего в системе в избытке. Соответственно в разбавленной фазе остается его относительно низкомолекулярная фракция. Именно такое распределение фракций полиэлектролита между фазами отвечает максимуму энтропии смешения и, следовательно, минимуму свободной энергии системы в целом. Эффективность фракционирования в процессе интерполиэлектролитной реакции оказывается значительно выше, чем при обычном осадительном фракционировании. Это обусловлено тем, что удельные объемы полиэлектролита в разбавленном растворе и в слабонабухшем стехиометрическом ПЭК различаются гораздо больше, чем удельные объемы полимера в разбавленной и концентрированной фазах, существующих при обычном осадительном фракционировании.

Очевидно, что отбор высокомолекулярной фракции полиэлектролита в состав образующегося в результате интерполиэлектролитной реакции нерастворимого ПЭК, предполагает возможность обмена сосуществующих фаз (т. е. ПЭК и разбавленного раствора) макромолекулярными компонентами (в нашем случае поликатионами ПЭВПБ). Такой обмен является необходимым условием достижения термодинамически равновесного распределения цепей различной длины в двухфазной системе. Действительно, исследование динамики обмена частиц ПЭК полионами в подобных системах, проведенное методом тушения люминесценции, показало, что в присутствии даже небольших количеств низкомолекулярных электролитов ( $10^{-2}$  моль/л) такой обмен осуществляется с весьма высокими скоростями [9, 10].

Однако полионный обмен между концентрированной фазой и окружающим раствором, по всей вероятности, не происходит при реакции между противоположно заряженными линейным и сетчатым полиэлектролитами. В работах [4, 11] показано, что сорбция линейных полионов слабо спицами (расстояние между спицами порядка 100 звеньев) гелями противоположного знака заряда фактически представляет собой кооперативную интерполиэлектролитную реакцию образования ПЭК. При этом продвижение линейного полиэлектролита в глубь геля осуществляется по эстафетному механизму, который включает непрерывно повторяющиеся акты обмена линейными полионами между ПЭК и свободными фрагментами сетчатого полиэлектролита. Движущей силой процесса служит необратимая в условиях эксперимента реакция образования ПЭК на поверхности раздела системы раствор — гель. Линейный полион произвольной длины, образовавший межцепные солевые связи с поверхностными фраг-

ментами противоположно заряженной сетки, продвигается в глубь геля и покидает границу раздела за времена, существенно недостаточные для установления термодинамического равновесия между гелем и раствором. Иными словами, необходимое условие фракционирования не выполняется. На рис. 2 представлены кривые молекулярно-массового распределения ПЭВПБ, оставшегося в равновесной жидкости после завершения сорбции ПЭВПБ противоположно заряженным сетчатым ПАНа, в сравнении с кривой ММР исходной смеси фракций ПЭВПБ, соответствующие кривой 2. Видно, что в отличие от реакций между парой линейных полиэлектролитов, интерполиэлектролитная реакция между линейным и сетчатым полиэлектролитом и в самом деле не сопровождается сколько-нибудь заметным фракционированием линейного компонента.

Таким образом, полученные в работе данные свидетельствуют о том, что реакции между противоположно заряженными линейными полиэлектролитами, приводимые в условиях свободного обмена макромолекулярным компонентом между раствором и частицами образующегося ПЭК, могут служить эффективным способом фракционирования полидисперсных полионов. Можно полагать, что описанная выше качественная картина и условия фракционирования являются общими для широкого круга интерполимерных реакций с участием линейных растворимых полимеров, способных кооперативно связываться друг с другом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литманович А. А., Кирш Ю. Э., Паписов И. М.// Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 83.
2. Паписов И. М., Литманович А. А.// Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 716.
3. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А.// Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
4. Рогачева В. Б., Превыш В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
5. Негедов Н. К., Ермакова Т. Г., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Лопырев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1496.
6. Зезин А. Б., Кабанов В. А.// Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
7. Харенко А. В., Старикова Е. А., Луценко В. В., Зезин А. Б.// Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1604.
8. Фракционирование полимеров / Под ред. Кантова. М. М., 1971.
9. Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А.// Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 6. С. 1408.
10. Izumrudov V. A., Bronich T. K., Zezin A. B., Kabanov V. A.// J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1985. V. 23. P. 439.
11. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Превыш В. А.// Докл. АН СССР. 1988. Т. 51. № 2. С. 399.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21.09.90