

© 1991 г. Т. В. Будтова, Н. Г. Бельникович, В. М. Беляев,  
Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЭФИРОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Методами вискозиметрии и скоростной седиментации исследованы смеси водных растворов полиакриловой кислоты с оксиэтилцеллюзой. Установлен факт образования интерполимерных комплексов в указанных смесях. Показано, что добавление низкомолекулярной соли ( $\text{NaCl}$ ) приводит к разрушению комплексов. Сопоставляя полученные данные с результатами ранее изученной системы (полиакриловая кислота + поливиниловый спирт), а также с литературными данными, делается предположение о структуре полученного комплекса.

Изучение процессов образования интерполимерных комплексов (ИПК) актуально, так как приводит к получению полимерных систем с новыми свойствами [1]. Достаточно подробно исследованы ИПК, образованные как растворами двух противоположно заряженных полиэлектролитов [1–3], так и полиэлектролита с нейтральными полимерами [2, 4, 5]. Однако в подавляющем большинстве работ исследовались пары гибкоцепных, как правило виниловых полимеров. Интерес представляют также пары, где один компонент гетероцепной и жесткоцепной. В предлагаемой работе в качестве такого компонента была выбрана оксиэтилцеллюз (ОЭЦ) как отдаленный аналог ПВС, комплексообразование которого с полиакриловой кислотой (ПАК) было изучено ранее [5].

Прежде чем излагать непосредственно результаты эксперимента, отметим следующее. Конфигурации взаимодействующих пар макромолекул настолько различаются, что даже при «подстройке» они не могут образовать стехиометрический комплекс. Гидроксильные группы ОЭЦ расположены по обе стороны «плоскости» пирановых колец на относительно коротких, но допускающих сравнительно свободное вращение, спейсерах. В гипотетической вытянутой цепи расстояние между гидроксилами бесспорно не соответствует среднему расстоянию между карбоксилами в атактической ПАК.

В работе использовали образцы ПАК с  $M=10^6$  и ОЭЦ с  $M=8 \cdot 10^4$  (степень замещения 2,3). Растворы смесей полимеров готовили смешением 0,1% (по весу) растворов отдельных компонентов в соответствующих пропорциях. Для подавления полиэлектролитного набухания в водных растворах ПАК в систему вводили  $\text{NaCl}$ . Все измерения проводили при 25°. Необходимо отметить, что во всем интервале составов смеси не наблюдалось ни выпадения осадка, ни каких-либо других изменений в течение нескольких суток.

Для выявления комплексообразования использовали комбинацию двух методов [6], а именно вискозиметрию и скоростную седиментацию. Вязкости измеряли на вискозиметре Уббелоде, время истечения растворителя  $\sim 100$  с. Это исключало необходимость введения в экспериментальные данные каких-либо поправок. Погрешность эксперимента не превышала 2%. Седиментационные измерения проводили на ультрацентрифуге МОМ-3180 в двухсекторной кювете, скорость вращения составляла  $45 \cdot 10^3$  об/мин (150 000 g).

Вискозиметрическим методом регистрируется отклонение относительной вязкости смеси растворов полимеров от значения, соответствующего аддитивной величине  $\eta_{\text{отн}}^{\text{ад}}$  [5]. Эта величина для разбавленных растворов представляет собой сумму относительных вязкостей компонентов смеси ( $\eta_1(c_1)$  и  $\eta_2(c_2)$ , где  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации каждого из компонентов сме-

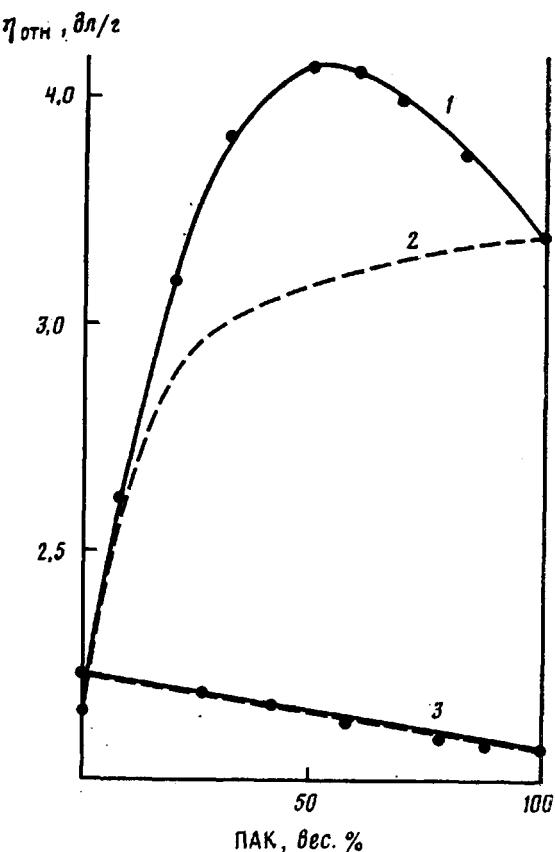


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости от состава смеси водных растворов ПАК с ОЭЦ: 1 – экспериментальная кривая; 2 – аддитивная кривая, полученная по уравнению (1); 3 – смеси в 0,3 н. водном растворе NaCl

си), полученных при разбавлении исходным растворителем:

$$\eta_{отн}^{ад}(c) = \eta_1(c_1) + \eta_2(c_2) \quad (1)$$

Зависимость относительной вязкости от состава смеси водных растворов ПАК с ОЭЦ представлена на рис. 1 (кривая 1). Штриховой линией нанесена кривая, полученная по уравнению (1) и характеризующая отсутствие взаимодействия в системе (кривая 2)<sup>1</sup>. Видно, что экспериментальная кривая существенно отличается от суммарной расчетной, что свидетельствует о взаимодействии макромолекул ПАК с ОЭЦ.

Предположение о комплексообразовании в смеси водных растворов ПАК с ОЭЦ подтверждается и седиментационными экспериментами, в которых исследовалась как исходные вещества, так и их смеси при различных соотношениях компонентов. На рис. 2, а приведены результаты измерений в исходных растворах ПАК и ОЭЦ; кривые построены с учетом пропорций, в которых смешивались исследуемые растворы: площадь под кривой каждого из исходных компонентов уменьшалась в соответствии с его долей в смеси. Учет влияния зависимости коэффициента седиментации *S* от концентрации полимера с проводился следующим образом.

<sup>1</sup> Следует объяснить криволинейный характер аддитивной кривой. Вследствие полиэлектролитного набухания ПАК  $\eta_{отн}$  ПАК уменьшается с разбавлением нелинейно. Поведение зависимости  $\eta_{отн}$  от концентрации описывается стандартным образом. При получении  $\eta_{отн}^{ад}$  нелинейный характер зависимости вязкости от состава смеси сохраняется.

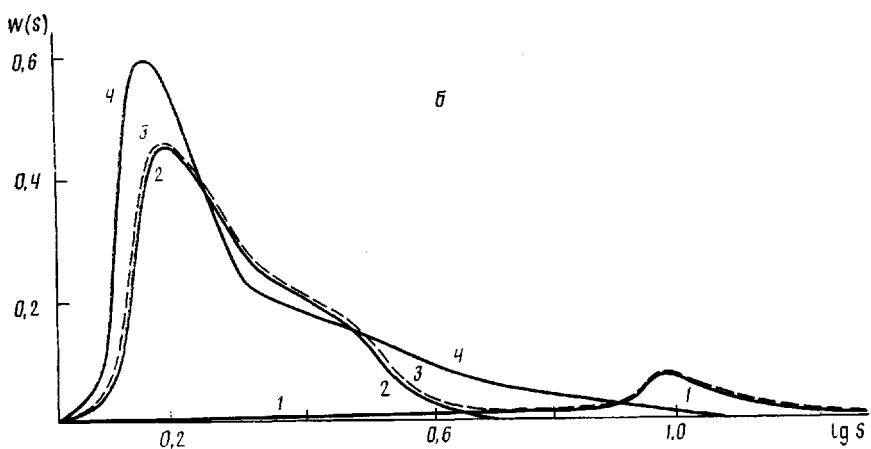
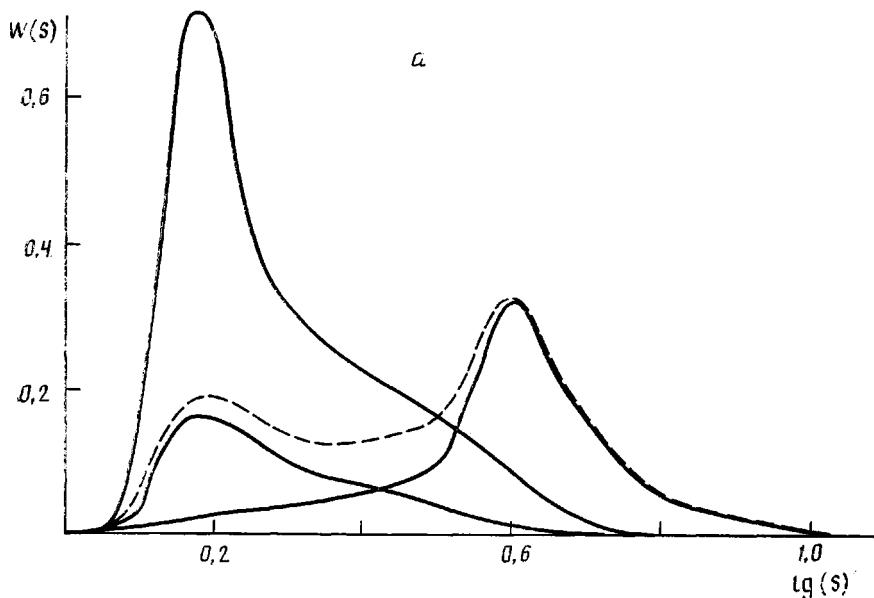


Рис. 2. Седиментограммы для смесей водных растворов ПАК:ОЭЦ=3:1 (а) и 1:3 (б); 1 – исходный раствор ПАК,  $c=0,075$  (а) и  $0,025\%$  (б); 2 – исходный раствор ОЭЦ,  $c=0,1\%$ ; 3 – аддитивная кривая; 4 – экспериментальная зависимость для смеси

Поскольку ПАК – полиэлектролит, концентрационный эффект для этого полимера является существенным, а для ОЭЦ им можно в первом приближении пренебречь ввиду малых абсолютных значений констант седиментации (порядка 2 ед. Сведберга). Для искомых концентраций ПАК был рассчитан  $S$  на основании дополнительных экспериментов по изучению зависимости коэффициента седиментации ПАК от концентрации полимера. Расчет производился по формуле [7]

$$\frac{1}{S} = \frac{1+k_0c}{S_0},$$

где  $k_0$  – величина, характеризующая концентрационную зависимость  $S$ ;  $S_0$  – значение  $S$  при  $c=0$ .

Сложением кривых 1 и 2 была получена кривая 3, реализации которой в эксперименте соответствовало бы отсутствие взаимодействия. Как видно, кривая 4, полученная в эксперименте для смеси ПАК:ОЭЦ=3:1, существенно отличается от аддитивной кривой. Полностью аналогичная

процедура была проделана также и для соотношения компонентов ПАК : ОЭЦ = 1 : 3. Зависимости, полученные в этом случае, приведены на рис. 2, б. Нумерация кривых сохраняется.

Следует отметить, что положение максимума (рис. 2, кривые 4) седиментационных кривых не зависит от соотношения компонентов в смеси. Это означает, что характер образующегося комплекса не чувствителен к дальнейшему увеличению концентрации ПАК в смеси. Непровзаймодействовавшие макромолекулы ПАК при этом должны оставаться в растворе в свободном виде. Это подтверждается характером спада седиментационной кривой на правом склоне максимума (рис. 2, а, кривая 4).

Необходимо обратить внимание на то, что значение коэффициента седиментации исследуемых смесей совпадает со значением  $S$  для ОЭЦ. Полученная независимость  $S$  от ММ свойственна системам с протекающими клубками. Действительно, для ОЭЦ с  $M=8 \cdot 10^4$  степень полимеризации 170, число сегментов Куна  $N=8-9$ , т. е. согласно работе [8], клубки протекаемы. Можно предположить, что протекаемость клубков сохраняется и в ИПК. Это согласуется с невозможностью значительных конформационных изменений макромолекул ОЭЦ при подстройке в процессе образования комплексов. Степени свободы для подстройки ограничиваются подвижностью коротких спейсеров, несущих на себе гидроксили, и остаточных первичных гидроксилов. Сама «подстройка» должна быть следствием кооперативности взаимодействий групп COOH и OH при образовании комплекса. Вклад конформеров пиранового кольца в эту подстройку не исключен, но также не может быть значительным.

Все приведенные соображения должны быть подкреплены расчетами типа [9], но они очень громоздки и могут составить тему отдельной работы.

Представляется достаточно правдоподобным заключение, что над «подстройкой» боковых групп доминирует равновесная жесткость цепи ОЭЦ, и хотя комплекс нестехиометричный, при его образовании «подстраиваются» в основном макромолекулы ПАК, копирующие локальную конформацию ОЭЦ. Кроме того, неподвижность седиментационного пика ОЭЦ (хотя ограниченная им площадь существенно увеличивается, прямым образом указывая на комплексообразование) делает маловероятным образование квазиразветвленной системы, как в ранее предложенной модели для ПАК – ПВС.

Таким образом, результаты седиментационных измерений согласуются с измерениями вязкости и уточняют их в той части, которая касается комплексообразования.

Дальнейшие эксперименты показали, что введение в исследуемые растворы соли NaCl приводит к разрушению комплексов, как и в случае, рассмотренном в работе [5]. В 0,3 н. растворе NaCl были проведены описанные ранее вискозиметрические измерения, результаты которых представлены на рис. 1. Видно, что в отличие от чисто водных растворов исследуемых полимеров наблюдается не только совпадение аддитивной кривой с экспериментальной, но и линейный ход последней. Вывод об отсутствии комплексообразования, который можно сделать на основе этих фактов, подтверждается седиментационными измерениями, проведенными для соотношения компонентов в смеси ПАК : ОЭЦ = 1 : 3. Результаты представлены на рис. 3. Видно, что ход экспериментальной зависимости (кривая 4) повторяет ход аддитивной (кривая 3). Процедура получения последней аналогична описанной ранее. Существенно, что наблюдаются два ярко выраженных максимума на функции распределения по коэффициентам седиментации, при этом их местоположение совпадает с положением максимумов, наблюдающихся при исследовании исходных растворов.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, указывает на наличие ИПК в водных растворах смеси ПАК с ОЭЦ и их отсутствие в растворе NaCl, что находится в хорошем

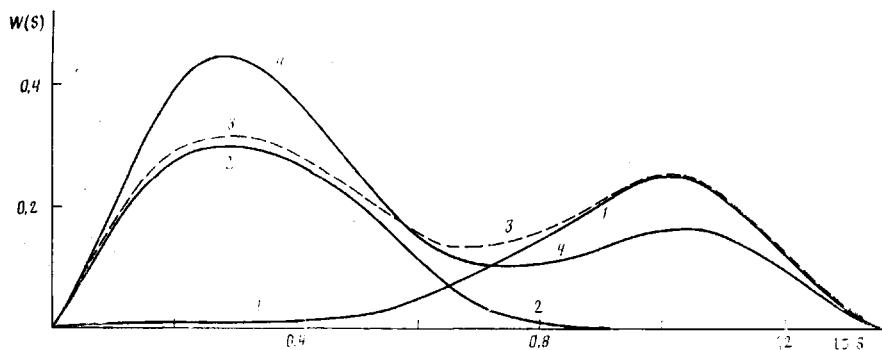


Рис. 3. Седиментограмма для смеси ПАК с ОЭЦ в 0,3 н.в. водном растворе NaCl:  
 1 – исходный раствор ПАК,  $c=0,1\%$ ; 2 – исходный раствор ОЭЦ,  $c=0,1\%$ ; 3 – аддитивная кривая; 4 – экспериментальная зависимость для смеси ПАК : ОЭЦ = 3 : 1

согласии с работой [5]. Аналогия в этом плане в поведении системы ПАК – ПВС и ПАК – ОЭЦ показывает, что возможно возникновение достаточно протяженных участков с линейной последовательностью водородных связей [10]. Наличие таких участков обеспечивается достаточно высокой концентрацией групп OH (по две-три группы на одно глюкопирапозное звено), обладающих достаточной свободой вращения. Кроме того, сама молекула ОЭЦ имеет большой набор возможных конформаций глюкопиранозного звена [11], что также способствует возникновению участков H-связей, которое должно протекать по кооперативному механизму.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
2. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
3. Рогачева В. Б., Рыжиков С. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1674.
4. Бектурров Е. А., Бимендинна Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977. 264 с.
5. Бельникович Н. Г., Будгова Т. В., Иванова Н. П., Панарин Е. Ф., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1691.
6. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л., 1965. 267 с.
7. Сказка В. С. Седиментационно-диффузный анализ полимеров в растворе. Л., 1985. 252 с.
8. Vilenchik L. Z., Zmakina T. P., Belenkii B. G., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica, 1985. В. 36. № 3. С. 125.
9. Баклагина Ю. Б., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1390.
10. Бимендина Л. А. // Дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Ин-т химии БФ АН СССР. 1988. 292 с.
11. Жбанков В. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производные. Минск, 1983. 296 с.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
07.12.90

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»