

УДК 541.64:542.952

© 1992 г. В. А. Ефремов, А. Р. Хохлов, Ю. В. Шкина

## МОДЕЛЬ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ В ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ РЕАКЦИЯХ

Предложена простая модель диспропорционирования в ходе реакции, приводящей к образованию комплекса полимер – ПАВ. Рассматривается полимерная цепочка, погруженная в раствор лиганда, способного адсорбироваться на полимере, изменения состав комплекса. При низкой концентрации полимера в системе и его достаточной заряженности полимерная цепь коллапсирует, адсорбируя дополнительные количества лиганда из раствора.

В последнее время значительный интерес привлекают реакции между макромолекулярными реагентами или между макромолекулами и относительно низкомолекулярными лигандами, обладающими дифильной природой. Примерами могут служить системы, в которых линейные макромолекулы взаимодействуют с белками [1], реакции между противоположно заряженными линейными полиэлектролитами [2], между линейными макромолекулами, между звеньями которых образуются водородные связи [3], реакции между макромолекулами и коллоидными частицами [4], макромолекулами и ПАВ [5] и т. п. Для реакций между подобными реагентами характерна сильная неоднородность продуктов по соотношению составляющих их компонентов (так называемое диспропорционирование [2]).

Цель настоящей работы – продемонстрировать на весьма грубой модели, допускающей простое исследование, что диспропорционирование, т. е. образование в ходе интерполимерной реакции смеси продуктов, сильно различающихся по составу, в макромолекулярных реакциях может быть объяснено с весьма общих позиций, без привлечения информации о тонких деталях устройства частиц комплекса. Оказывается, что для проявления диспропорционирования в ходе таких реакций достаточно учесть в свободной энергии системы вклады как энергии упругой деформации и взаимодействия звеньев макромолекулы и энергии мицеллообразования, так и трансляционной энтропии различных ионов, присутствующих в системе.

Ограничимся для простоты случаем адсорбции на макромолекуле молекул ПАВ размером порядка мономерного звена  $a$  и рассмотрим сначала изолированную макромолекулу, погруженную в раствор низкомолекулярного электролита (для определенности 1–1 зарядного), содержащий противоположно заряженные мицеллообразующие ПАВ. Введем следующие обозначения:  $T$  – температура, выраженная в энергетических единицах,  $N$  – полное число звеньев в макромолекуле,  $q$  – количество заряженных звеньев. Пусть общая концентрация раствора ПАВ равна  $c_1$  (т. е. полное число молекул ПАВ в объеме системы  $V$  есть  $c_1V$ ), а общая концентрация электролита  $c_2$ . При фиксированных  $c_1$  и  $c_2$  внутри макромолекулы будут находиться равновесные количества противоионов  $N^+$ , коионов  $N^-$  и ионов

ПАВ  $P$ , а раствор вне макромолекулы будет содержать  $(c_1 V - P)$  ионов ПАВ,  $(c_2 V + q - N^+)$  противоионов и  $(c_1 V + c_2 V - N^-)$  коионов. Условие общей электронейтральности макромолекулы и раствора вне ее записывается в виде  $N^+ + P = N^- + q$ . Обозначим объем полимерного клубка через  $V_p = V_0 \alpha^3$ , где  $\alpha$  – коэффициент набухания полимерного клубка относительно состояния начала отсчета  $V_0 = N^2 a^3$ .

Свободная энергия такой системы должна записываться с учетом того, что внутри объема макромолекулы ионы ПАВ могут находиться в свободном состоянии, либо быть агрегированными в мицеллы (мы будем рассматривать случай, когда концентрация внешнего раствора не достигает критической концентрации мицеллообразования), обозначим энергетический выигрыш при образовании мицелл в расчете на один ион ПАВ через  $dF$ , а полное число молекул ПАВ внутри полимерного клубка, объединенных в мицеллы, через  $P_m$ . С учетом сделанных предположений свободная энергия макромолекулы может быть записана в виде [6]

$$F_{pol} = F_{int} + F_{el} + F_{ions},$$

где  $F_{int} = N^2 TB / V_p$  – свободная энергия некулоновских взаимодействий звеньев макромолекулы ( $B$  – второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев),  $F_{el} = 3((\alpha^2 - 1)/2 - \ln \alpha)$  – свободная энергия деформации полимерного клубка.  $F_{ions}$  – вклад в свободную энергию, обусловленный присутствием внутри макромолекулы ионов. Если мицеллы не образуются, то

$$F_{ions}/T = P \ln \frac{P}{V_p} + N^+ \ln \frac{N^+}{V_p} + N^- \ln \frac{N^-}{V_p}, \quad (1)$$

если  $P_m$  ионы ПАВ связаны в мицеллы, то

$$\begin{aligned} F_{ions}/T = & (P - P_m) \ln \frac{P - P_m}{V_p} + N^+ \ln \frac{N^+}{V_p} + N^- \ln \frac{N^-}{V_p} + \\ & + P_m \ln \frac{P_m}{V_m} - dF P_m \\ & V_m = P_m a^3 \end{aligned} \quad (2)$$

В выражении для свободной энергии раствора вне макромолекулы должны быть учтены трансляционные энтропии всех подвижных ионов

$$\begin{aligned} F_{out}/T = & (c_1 V - P) \ln \frac{(c_1 V - P)}{V - V_p} + (c_2 V + q - N^+) \times \\ & \times \ln \frac{(c_2 V + q - N^+)}{V - V_p} + (c_1 V + c_2 V - N^-) \frac{(c_1 V + c_2 V - N^-)}{V - V_p} \end{aligned}$$

Рассмотрим конформационное поведение полимерного клубка в зависимости от концентрации ПАВ  $c_1$ . При малых значениях  $c_1$  концентрация ПАВ внутри макромолекулы ниже критической и мицеллы не образуются. Свободная энергия  $F_{ions}$  задается равенством (1). Равновесные размеры макромолекулы и концентрации в ней ионов различного сорта определяются из условия минимума суммарной свободной энергии  $F_{pol} + F_{out}$  по  $P$ ,  $N^+$  и  $V_p$ . Полученные таким образом значения  $\alpha$  и  $\varphi$  ( $\varphi$  – состав комплекса, т. е. отношение количества молекул ПАВ, адсорбированных макромолекулой, к количеству заряженных звеньев полимера) соответствуют областям  $c_1 < c^*$  на рис. 1.

При достижении некоторой критической концентрации ПАВ в системе  $c_1 = c^*$ , внутри макромолекулы начинают образовываться мицеллы, сво-

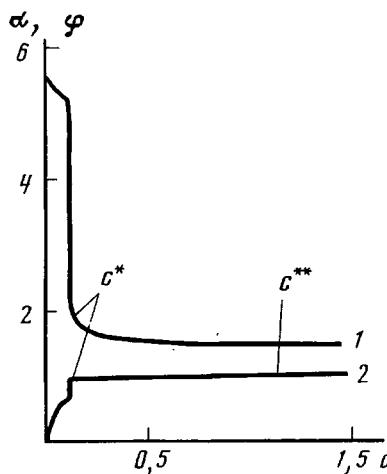


Рис. 1

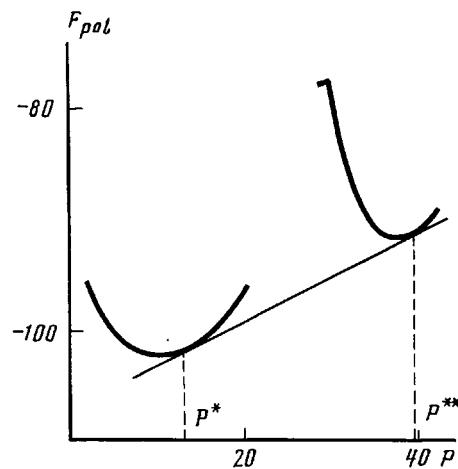


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости  $\alpha(c_1 a^3 \cdot 10^4)$  (1) и  $\varphi(c_1 a^3 \cdot 10^4)$  (2), рассчитанные для значений параметров  $N=120$ ,  $dF=8kT$ ,  $c_2 a^3 = 1e-7$ ;  $V/V_0 = 4000$ ,  $q=30$

Рис. 2. Зависимость свободной энергии полимерного клубка  $F_{pol}/kT$  от количества адсорбированных ионов ПАВ  $P$

бодная энергия  $F_{ion}$ , определяется равенством (2) и минимизация суммарной свободной энергии производится по  $P$ ,  $P_m$ ,  $N^+$  и  $V_p$ , что соответствует области  $c_1 > c^*$  на рис. 1. Видно, что при выбранных параметрах системы зависимость  $\alpha$  и  $\varphi$  от  $c_1$  не является непрерывной, при некоторой критической величине  $c_1=c^*$ , соответствующей началу мицеллообразования, частица комплекса претерпевает коллапс, выражаящийся в скачкообразном уменьшении  $\alpha$  и сопровождающийся кооперативной адсорбцией дополнительных порций молекул ПАВ из окружающего раствора (величина скачка определяется количеством заряженных звеньев полимерного клубка, концентрацией электролита  $c_2$  и отношением  $V/V_0$ ). Все составы комплекса в интервале от  $\varphi^*$  до  $\varphi^{**}$  оказываются неустойчивыми.

При некотором значении концентрации ПАВ в системе  $c_1=c^{**}$  количество ПАВ, образующих мицеллы  $P_m$ , сравнивается с числом заряженных звеньев полимерного клубка  $q$ . С этого момента преимущества для образования мицелл в сетке по сравнению с раствором вне ее нет и мицеллообразование внутри комплекса прекращается, а размеры комплекса сравниваются с размерами соответствующего нейтрального полимерного клубка.

Перейдем теперь от изолированной макромолекулы к полимерному раствору, разбавленному в достаточной степени, чтобы можно было пренебречь взаимодействием между отдельными макромолекулами [7]. Каждая вновь добавляемая молекула лиганда либо остается в растворе, либо «садится» на одну из полимерных цепей, увеличивая соответствующее этой макромолекуле значение  $\varphi$ . Для рассмотрения эффектов диспропорционирования в разбавленном растворе, содержащем большое количество макромолекул, построим зависимость свободной энергии полимерного клубка от количества ионов ПАВ внутри  $P$ , возрастающего с ростом общей концентрации ПАВ в системе  $c_1$ :

$$F_{pol}(P) = F_{int} + F_{el} + F_{ion}.$$

Ввиду того, что при обмене ионами ПАВ между частицами комплекса концентрация низкомолекулярного электролита в окружающем растворе

практически не меняется, устойчивость системы относительно разделения на более или менее заселенные части зависит от вида функции  $F_{pol}(P)$ . Чтобы ансамбль частиц комплекса был однороден по составу, необходима выпуклость функции  $F_{pol}(P)$ . Если на графике  $F_{pol}(P)$  появляется вогнутая область, то при средней заселенности частиц системы выбранной в интервале от  $P^*$  до  $P''$ , где  $P^*$  и  $P''$  определяются как границы спрямленного участка на выпуклой оболочке  $F_{pol}(P)$  (рис. 2), возможно понизить полную свободную энергию системы за счет перераспределения ионов ПАВ по частицам комплекса. Часть частиц будет иметь заселенность  $P^*$ , другая часть  $P''$ , таким образом, в системе будет наблюдаться диспропорционирование.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В. А., Ефдаков В. П., Мустафаев М. И., Антипина А. Д. // Молек. биология. 1977. Т. 11. № 3. С. 582.
2. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
3. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 293.
4. Ермакова Л. Н., Фролов Ю. Г., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2328.
5. Ибрагимова Э. Х., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
6. Василевская В. В., Крамаренко Е. Ю., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
7. Ефремов В. А., Хохлов А. Р. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Интерполимерные комплексы». Рига, 1989. С. 81.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
28.10.91

V. A. Yefremov, A. R. Khokhlov, Yu. V. Shikina

#### THE SIMPLE MODEL OF DISPROPORTIONATION IN INTERPOLYMER REACTIONS

##### Summary

The simple model of disproportionation in the course of the reaction resulting in formation of the polymer – surfactant complex is proposed. The polymer chain immersed into the solution of a ligand capable to adsorption on a polymer changing the complex composition is considered. For the low concentration of a polymer in the system and its sufficient charging the polymer chain is collapsed adsorbing the additional amount of a ligand from solution.