

УДК 541(49+64):532.73

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 1994 г. С. Шенков, В. Ю. Баравовский

Институт полимеров Болгарской академии наук
1113 София, Болгария

Поступила в редакцию 21.10.93 г.

Методом вискозиметрии исследовано влияние добавок аprotонных органических растворителей (*N*-метилпирролидон, диоксан, ДМФА и ТГФ) на комплексообразование полиметакриловой кислоты с полиэтиленгликолями различных молекулярных масс в водном растворе. Показано, что при некотором молярном соотношении органический растворитель : вода устойчивый в воде поликомплекс (ПМК · ПЭГ) распадается. Наименьшей дестабилизирующей по отношению к поликомплексу способностью обладает ТГФ. Метилпирролидон, диоксан и ДМФА разрушают поликомплекс при примерно одинаковой концентрации. Процесс распада поликомплекса под действием органического растворителя рассматривается в рамках теории химических равновесий как конкурентная реакция между органическим растворителем и ПЭГ за связывание с ПМК.

При изучении комплексообразования между химически комплементарными макромолекулами в растворах основное внимание уделяется интерполимерным реакциям, протекающим в водной среде.

Комplexообразование между полимерами в органической среде изучено в гораздо меньшей степени. Основные работы были посвящены взаимодействию полиакриловой или полиметакриловой (ПМК) кислот с поли-*N*-винилпирролидоном (ПВП) в CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ДМФА и ДМСО [1 - 8]. ПМК образует устойчивый поликомплекс с ПВП в CH_3OH [1, 5, 7, 8], $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [5] и ДМФА [4 - 8]. В ДМСО поликомплекс (ПМК · ПВП) не существует [2 - 5]. При добавлении ДМСО к раствору поликомплекса (ПМК · ПВП) в воде, CH_3OH или ДМФА поликомплекс распадается. При этом в воде поликомплекс наиболее устойчив и распадается при соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ДМСО} = 20 : 80$ об. % [2, 3]. Наименее устойчив поликомплекс в ДМФА (распадается при ДМФА : ДМСО = 75 : 25 об. % [4]). Поликомплекс (ПАК · ПВП) является более слабым по сравнению с поликомплексом (ПМК · ПВП) и из указанных органических растворителей существует только в CH_3OH [6], а в смешанном растворителе $\text{H}_2\text{O} + \text{ДМСО}$ распадается при $\text{H}_2\text{O} : \text{ДМСО} = 40 : 60$ об. % [3].

Известно, что в водном растворе ПМК и ПАК образуют устойчивые растворимые поликомплексы с ПЭГ [9, 10], однако известно, что поликомплекс (ПМК · ПЭГ) не существует в ДМФА [11].

Данные по устойчивости поликомплексов поликислот с ПЭГ в водно-органической среде име-

ют существенное значение для практического использования такой полимерной композиции, в частности, как основы для полимерного сорбента и в мембранный технологии [7, 8].

В настоящей работе изучено влияние ряда состава растворителя на комплексообразование ПМК с ПЭГ в водно-органических средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПМК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в бензоле в атмосфере аргона при 60°C, используя ДАК в качестве инициатора. Молекулярная масса ПМК, определенная вискозиметрически в 0.002 N НС при 30°C по соотношению $[\eta] = 6.6 \times 10^{-4} M^{0.5}$ [12], составила 1.8×10^5 .

N-метилпирролидон (МП), диоксан, ТГФ, ДМФА и ПЭГ с $\bar{M}_n = 3000$ и 40000 фирмы "Fluka" дополнительной очистке не подвергали.

Октилоксиэтиленгликоли $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-\text{H}$ (О-ПЭГ) с различной длиной цепи ПЭГ получали путем присоединения окиси этилена к *n*-октанолу, под аргоном, при 150 - 200°C, катализатор NaОН (0.02 - 0.50 мас. % относительно спирта). \bar{M}_n образцов О-ПЭГ определяли методом ГПХ с калибровкой по стандартным ПЭГ с различной молекулярной массой. В работе использовали образцы О-ПЭГ-1 с $\bar{M}_n = 770$ и О-ПЭГ-2 с $\bar{M}_n = 1200$.

Во всех исследуемых системах (кроме системы с О-ПЭГ-1) массовое отношение [ПЭГ] : [ПМК] = 1 : 2, так как в поликомплекс ПМК · ПЭГ в воде

компоненты входят в эквимолярном соотношении.

Вискозиметрические измерения производили на вискозиметре Уббелоде при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование поликомплексов между ПАК или ПМК и ПЭГ в водном растворе сопровождается формированием компактных частиц поликомплекса [9], поэтому при исследовании реакций комплексообразования используют метод вискозиметрии (при образовании поликомплекса удельная вязкость η_{ud} раствора уменьшается).

На рис. 1 представлены зависимости η_{ud} растворов ПМК и поликомплексов ПМК с ПЭГ и О-ПЭГ различных молекулярных масс от молярного содержания МП в смеси H_2O -МП.

Из рис. 1 видно, что η_{ud} растворов поликомплексов существенно ниже η_{ud} раствора чистой ПМК. При введении в водный раствор ПМК органического растворителя (ОР) МП η_{ud} сначала несколько падает, а затем резко возрастает. Повышение η_{ud} раствора ПМК при увеличении концентрации МП, по-видимому, объясняется следующей причиной. В воде макромолекулы ПМК имеют относительно компактную конформацию, обусловленную наличием внутримакромолекулярных водородных связей между карбоксильными группами и гидрофобными взаимодействиями групп CH_3 . Молекулы МП имеют группы $>C=O$, способные образовывать водородные связи с $HOOC$ -группами ПМК, т.е. способны разрушать водородные связи в ПМК. Кроме того, наличие группы CH_3 в МП делает возможным конкурентное участие молекул МП в гидрофобном взаимодействии CH_3 -групп ПМК. Оба фактора приводят к дестабилизации изначальной относительно компактной конформации ПМК, в результате увеличивается эффективный гидродинамический объем макромолекул, и, как следствие, возрастает η_{ud} .

Глобулярная конформация поликомплексов является более консервативной по отношению к действию МП. Резкое возрастание η_{ud} растворов поликомплексов при достижении некоторой концентрации МП логично связать с распадом поликомплексов и появлением в растворе свободной ПМК. Причины распада поликомплекса под действием МП имеют аналогию с причинами конформационных изменений в самой ПМК. В случае поликомплекса молекулы МП, образуя водородные связи со звеньями ПМК, являются конкурентом ПЭГ в реакции комплексообразования, т.е. МП разрушает водородные связи между полимерными партнерами. Кроме того, известно, что поликомплекс (ПМК · ПЭГ) в воде стабилизирован гидрофобными взаимодействиями [9]. Тогда молекулы МП, принимая участие в гидрофобных взаимодействиях, будут дестабилизиро-

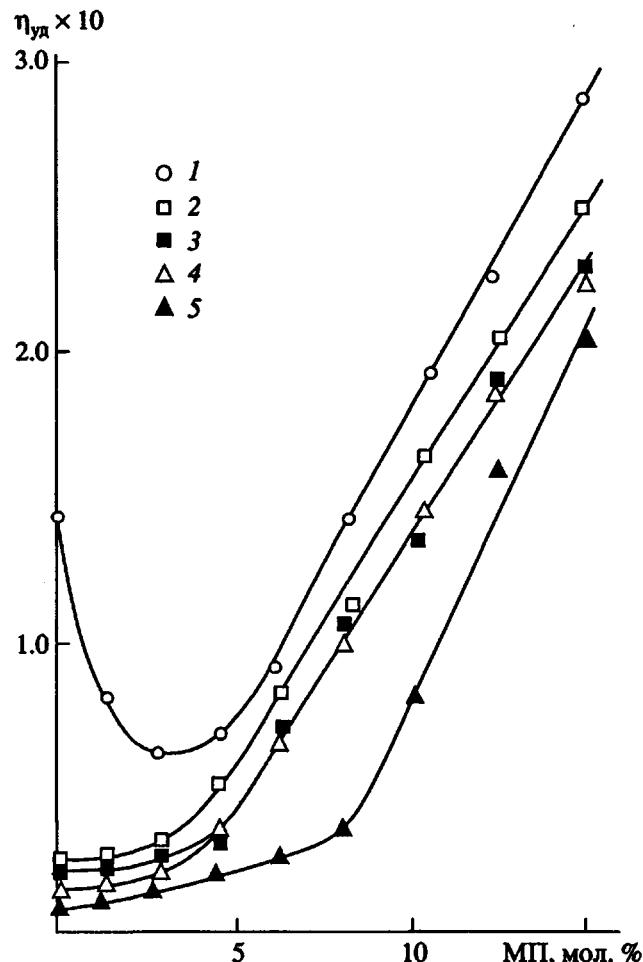


Рис. 1. Зависимости η_{ud} растворов ПМК (1) и поликомплексов (ПМК · О-ПЭГ-1) (2), (ПМК · О-ПЭГ-2) (3), (ПМК · ПЭГ-3000) (4) и (ПМК · ПЭГ-40000) (5) от состава смешанного растворителя H_2O + МП. Концентрации ПМК 0.1; ПЭГ и О-ПЭГ-2 0.05; О-ПЭГ-1 0.15 г/дл.

вать поликомплекс. Указанные причины и приводят к тому, что при некоторой концентрации МП поликомплекс (ПМК · ПЭГ) распадается.

Устойчивость поликомплекса (ПМК · ПЭГ) по отношению к МП возрастает с увеличением длины цепи ПЭГ. Из рис. 1 видно, что поликомплекс (ПМК · ПЭГ-3000) начинает распадаться при содержании МП ~ 4 мол. %, а начало распада поликомплекса (ПМК · ПЭГ-40000)¹ соответствует содержанию МП ~ 8 мол. %. На этом же рисунке приведены кривые распада для поликомплекса ПМК с монозамещенным ПЭГ — О-ПЭГ, содержащим октилоксигруппу. Сделано это из следующих соображений. Ранее было показано, что введение в цепочку ПЭГ гидрофобных групп различной химической природы значительно стабилизирует его поликомплексы с ПАК и ПМК в

¹ Здесь и далее при ПЭГ указана его ММ.

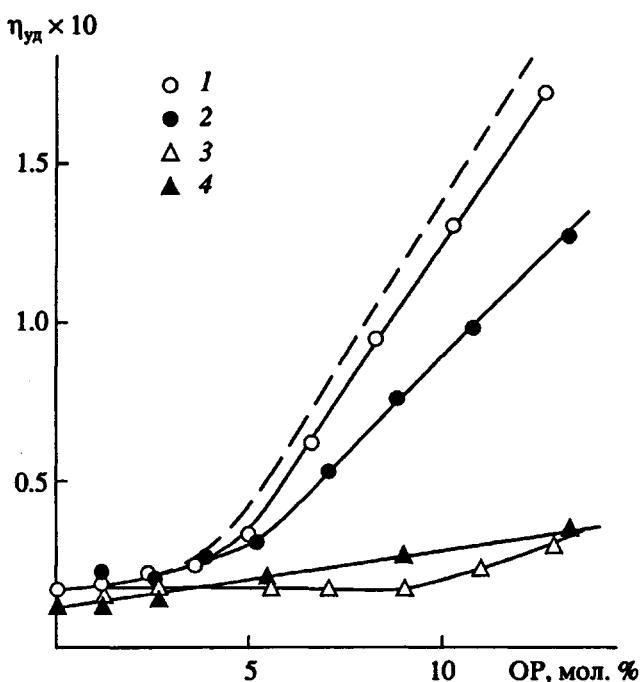


Рис. 2. Зависимости η_{ud} растворов поликомплексов (ПМК · ПЭГ-3000) (1 - 3), (ПМК · ПЭГ-40000) (4) от состава растворителя $H_2O + OR$. 1 - диоксан, 2, 4 - ДМФА, 3 - ТГФ. Штриховая линия - поликомплекс (ПМК · ПЭГ-3000) в $H_2O + M\bar{P}$. Концентрации ПМК 0.1; ПЭГ 0.05 г/дл.

водной среде [13, 14]. Это обусловлено дополнительным уменьшением свободной энергии системы при переходе гидрофобной группы ПЭГ из водной среды в гидрофобные домены поликомплекса. Другими словами, наличие гидрофобной группы в цепочке ПЭГ усиливает гидрофобные взаимодействия при комплексообразовании и тем самым стабилизирует поликомплекс. Из рис. 1 видно, что устойчивость поликомплексов (ПМК · О-ПЭГ-2) и (ПМК · ПЭГ-3000) по отношению к МП практически одинакова, несмотря на то, что длина цепи ПЭГ-3000 составляет 68 звеньев, а О-ПЭГ-2 всего 24 звена, т.е. наличие гидрофобной октилоксигруппы в О-ПЭГ-2 компенсирует меньшую степень полимеризации цепи ПЭГ. Следует отметить, что с незамещенным ПЭГ с $M = 1200$ поликомплекс не образуется, так как критическая молекулярная масса ПЭГ при комплексообразовании с ПМК в воде составляет ~ 2000 [9]. При уменьшении длины цепи ПЭГ в О-ПЭГ устойчивость поликомплекса понижается. Кривая 2 соответствует распаду поликомплекса (ПМК · О-ПЭГ-1) с длиной цепи ПЭГ 15 звеньев.

На рис. 2 приведены зависимости η_{ud} растворов поликомплексов (ПМК · ПЭГ) в растворителе $H_2O + OR$ от содержания OR (ДМФА, диоксан и ТГФ). Для сравнения штриховой линией обозначена зависимость для поликомплекса

(ПМК · ПЭГ-3000) в $H_2O + M\bar{P}$, взятая из рис. 1. На примере поликомплекса (ПМК · ПЭГ-3000) видно, что МП, диоксан и ДМФА разрушают поликомплекс примерно при одной и той же концентрации 4 - 5 мол. %. В системе $H_2O + TG\bar{F}$ поликомплекс начинает разрушаться при концентрации OR ~ 10 мол. %. Поликомплекс (ПМК · ПЭГ-40000) устойчив в системе $H_2O - DMFA$ в исследованном интервале концентраций ДМФА вплоть до ~ 15 мол. %.

Использованные аprotонные растворители можно разделить на две группы согласно следующим соображениям. К первой группе относятся МП и ДМФА – вещества, способные образовывать водородные связи с ПМК, т.е. конкурировать с ПЭГ, и разрушать гидрофобные взаимодействия в поликомплексе. Ко второй группе относятся диоксан и ТГФ, также способные образовывать водородные связи с ПМК, но не способные активно участвовать в гидрофобных взаимодействиях. Последнее, по-видимому, является причиной более слабой активности ТГФ в разрушении поликомплекса (ПМК · ПЭГ) по сравнению с МП и ДМФА. Что касается диоксана, то по сравнению с ТГФ наличие в молекуле диоксана “лишнего” атома кислорода делает его более активным конкурентом ПЭГ в образовании водородных связей с ПМК и компенсирует недостаточную активность в гидрофобных взаимодействиях.

Влияние аprotонных растворителей на комплексообразование ПМК с ПВП было подробно рассмотрено в работе [5]. Авторы пришли к выводу, что чем большее значение имеет диэлектрическая проницаемость ϵ аprotонного растворителя, тем менее устойчив поликомплекс (ПМК · ПВП). Были использованы три растворителя – тетраметилмочевина, ДМФА и ДМСО. В настоящей работе не обнаружена подобная корреляция. Значения ϵ для диоксана, ТГФ и ДМФА составляют 2.2; 7.6 и 36.7 соответственно [15], а для МП $\epsilon = 32.2$ [16]. Видно, что дестабилизирующая поликомплекс (ПМК · ПЭГ) способность OR не находится в прямой зависимости от ϵ . Кроме того, можно утверждать, что такое количество OR, как 5 - 10 мол. %, в смешанном растворителе $H_2O + OR$ не способно существенно изменить эффективную ϵ среды. Тогда, исходя из рассмотренного выше, можно сделать вывод, что влияние OR сводится к конкуренции с макромолекулами ПЭГ за связывание с ПМК. Это означает, что процесс распада поликомплексов поликислот с электронодонорными партнерами (ПВП, ПЭГ и т.д.) под действием OR следует рассматривать как конкурентную реакцию, описанную в рамках теории химических равновесий.

Авторы выражают благодарность Болгарскому национальному фонду “Научные исследования” за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ташмухамедов С.А., Нургалиева Ф.Ф., Тиллаев Р.С. // Узб. хим. журн. 1974. № 3. С. 44.
2. Bimendina L.A., Roganov V.V., Bekurov E.A. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1974. № 44. P. 65.
3. Бимендина Л.А., Роганов В.В., Бектуроев Е.А. // Изв. АН КазССР. 1977. № 4. С. 83.
4. Bartels T., Tan Y.Y., Challa G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 2. P. 341.
5. Ohno H., Abe K., Tsuchida E. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. № 3. S. 755.
6. Фролова В.А., Бимендина Л.А., Бектуроев Е.А. // Изв. АН КазССР. 1979. № 5. С. 32.
7. Berkurov E.A., Bimendina L.A. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
8. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
9. Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
10. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
11. Бимендина Л.А., Ахметова А.К., Перфильев П.Г., Бектуроев Е.А. // Изв. АН КазССР. 1976. № 4. С. 57.
12. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polym. Sci. 1951. V. 6. № 1. P. 145.
13. Baranovsky V.Yu., Shenkov S., Rashkov I., Borisov G. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 7. P. 643.
14. Baranovsky V.Yu., Shenkov S., Rashkov I., Borisov G. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 5. P. 475.
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. // Краткий справочник химика. Л.: Химия, 1977. С. 115.
16. Reynaud R.M. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. C. 1968. V. 266. № 2. P. 489.

Complexation of Poly(metacrylic Acid) with Poly(ethylene Glycol) in a Water–Organic Solvent System

S. Shenkov, V. Yu. Baranovskii

Institute of Polymer Science, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1113 Bulgaria

Abstract – The effect of additives of aprotic organic solvents (*N*-methylpyrrolidone, dioxane, DMF, and THF) on complexation of polymetacrylic acid with polyethylene glycols of various molecular masses was studied in aqueous solution using viscometry. The water-stable PMA · PEG complex was shown to decompose at a certain organic solvent : water molar ratio. The least destabilizing effect on the polymer complex was that of TGF. Methylpyrrolidone, dioxane, and DMF destroy the polymer complex when present in approximately the same concentration. Decomposition of the polymer complex affected by organic solvent is considered within the framework of the chemical equilibria theory as a competitive reaction between organic solvent and PEG for binding PMA.