

УДК 541(49+64):539.2

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОСРЕДНИКОМ – НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ¹

© 1994 г. О. В. Праздничная, И. Д. Юргенс, С. В. Кораблева,
Н. Н. Кузьмин, О. В. Каргина

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 18.11.93 г.

Приведены результаты рентгенографического исследования семейства трехкомпонентных интерполимерных комплексов с низкомолекулярным посредником, образованных двумя поликислотами – полиакриловой кислотой и полифосфатом натрия и рядом оснований-посредников. Показано, что на дифрактограммах всех поликомплексов обнаруживается явно выраженный малоугловый рефлекс, свидетельствующий о наличии определенной надмолекулярной организации. Строение поликомплексов непосредственно связано с химической природой и размерами молекул посредников. Предложены схемы строения трехкомпонентных поликомплексов с различными посредниками.

Способность интерполимерных комплексов (ИПК) на основе синтетических полимеров образовывать весьма совершенные надмолекулярные структуры известна достаточно давно. Примерами таких ИПК могут служить кристаллизующиеся полиэлектролитные комплексы, образованные двумя стереорегулярными компонентами [1 - 4], а также стереокомплексы, возникающие при взаимодействии друг с другом *i*- и *s*-тактических полиметилметакрилатов [5, 6]. Нами обнаружен новый тип ИПК – трехкомпонентные интерполимерные комплексы с низкомолекулярным посредником (ИПКП). В настоящей работе приводятся результаты рентгенографических исследований таких комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиакриловую кислоту (ПАК) получали полимеризацией акриловой кислоты в диоксане при 60°C с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве инициатора. Осаждавшуюся из реакционной смеси ПАК разбавляли водой, сушили лиофильно. ММ, определенная вискозиметрически в диоксане при 30°C по соотношению $[\eta] = 8.5 \times 10^{-4} M^{0.5}$ [7], составила 2.3×10^5 .

Полифосфат натрия (ПФ) получали термической поликонденсацией NaH_2PO_4 при 800°C в течение 24 ч. Вискозиметрически определенная ММ составила 3.2×10^4 [8].

Основания – 4,4'-дипиридин (ДП) фирмы "Chemapol" (Praga) использовали без дополнительной очистки; пиперазин объединения "Олайнфарм"

использовали в виде кристаллогидрата с 6 H_2O , $T_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$; этилендиамин (ЭДА) и анилин использовали в виде солянокислых солей, очищали перекристаллизацией; 4-винилпиридин (ВП) и 2-метил-5-винилпиридин (МВП) перегоняли в вакууме непосредственно перед экспериментом.

Все ИПКП получали смешением водных растворов соли ПФ с одним из низкомолекулярных оснований с раствором ПАК, все компоненты брались в эквимолярном соотношении. Реакцию проводили в интервале pH 2.5 - 3.0 при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Продукт реакции – не растворимый в воде ИПКП самопроизвольно осаждался из раствора; после его отделения от жидкости, продукт сушили в вакууме. Состав ИПКП определяли по данным элементного анализа и по ПМР-спектрам.

При получении ИПКП необходимо было убедиться, что выделенный продукт представляет собой именно ИПКП, а не смесь солей ПФ и ПАК с соответствующими низкомолекулярными основаниями. Вывод о том, что именно представляет собой продукт реакции, делался путем сравнения термограмм ИПКП и солей ПФ и ПАК, а также сравнения данных турбидиметрического титрования водных растворов, содержащих все три исходных компонента – ПФ, ПАК и основание, и растворов соли каждой из поликислот в зависимости от величины pH среды. Аналогичная процедура идентификации ИПКП подробно описана в работе [9] на примере ИПКП, полученного из ПФ, ПАК и ДП. В настоящей работе подобным образом были исследованы все поликомплексы. Установлено, что синтезы приводят к образованию именно ИПКП.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18682).

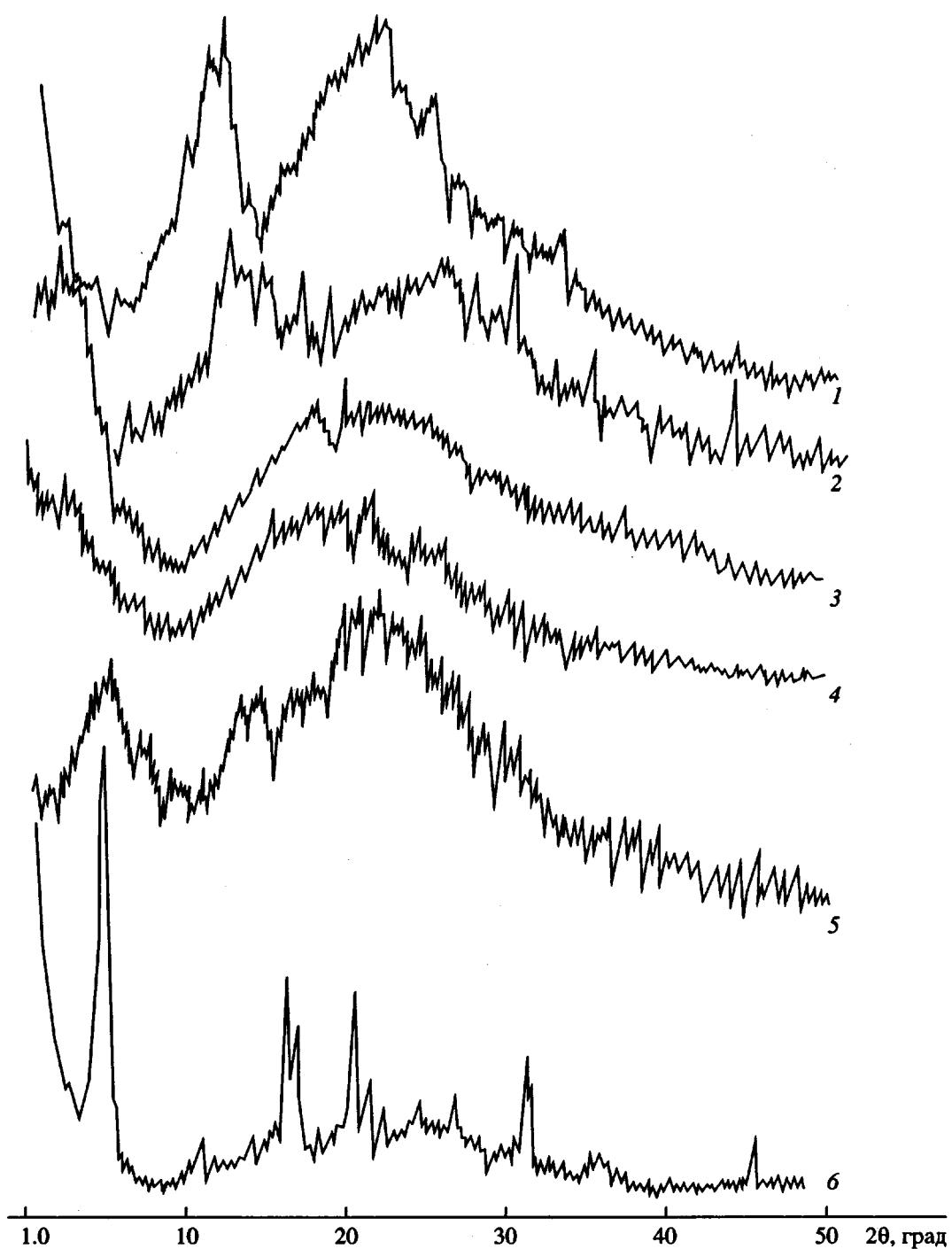


Рис. 1. Дифрактограммы ИПКП с пиперазином (1), ЭДА (2), ВП (3), МВП (4), ДП (5) и анилином (6).

Рентгеноструктурные исследования осуществляли на дифрактометре "Rigaku D_{max}-RC" ($\text{Cu}K_{\alpha}$, Ni-фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИПКП представляют собой поликомплексы, образованные двумя одноименно заряженными полиэлектролитами, например, двумя поликислотами и низкомолекулярным посредником – диос-

нованием или одноосновным соединением, в состав которого входят ароматические циклы [9, 10]. Таким образом, на основе одной и той же пары поликислот может быть получено целое семейство ИПКП с различными низкомолекулярными посредниками.

ИПКП самопроизвольно осаждаются из водных растворов, содержащих все три компонента поликомплекса, в кислой области pH. Состав образующегося поликомплекса зависит от pH

среды, и компоненты ИПКП входят в него в неэквивалентных соотношениях [10]. В таблице представлено семейство ИПКП, образованное ПФ, ПАК и рядом низкомолекулярных оснований-посредников различной химической природы.

На рис. 1 приведены дифрактограммы всех шести ИПКП. Несмотря на очевидные различия между дифрактограммами, принадлежащими разным ИПКП, для всех характерно присутствие малоуглового рефлекса – свидетельства наличия надмолекулярных образований. Иначе говоря, рентгенографические данные указывают на то, что структура всех исследованных ИПКП характеризуется наличием определенных периодических структурных образований с отличной для каждого ИПКП величиной периода d .

Поскольку при получении ИПКП исследовались различные по химической природе и геометрическим размерам низкомолекулярные посредники (от двухосновных сильных алифатических диаминов до одноосновных гетероциклических соединений с различными заместителями), по-видимому, обнаруженный тип структурообразования можно считать типичным для всего семейства ИПКП на основе двух таких поликислот, как ПФ и ПАК. Необходимо отметить также, что для водонерастворимых полиэлектролитных комплексов, образованных двумя противоположно заряженными нестереорегулярными полиэлектролитами, подобной рентгенографической картины не наблюдается [11].

В целом дифрактограммы ИПКП, образованных разными основаниями-посредниками, в значительной мере отличны друг от друга. Это дает нам возможность заключить, что структура каждого ИПКП достаточно индивидуальна. Поскольку все различия между ИПКП связаны с присутствием в их составе разных посредников, очевидно, что как минимум в пределах исследуемого семейства ИПКП, именно они определяют структурные особенности каждого комплекса. Если

Соотношение компонентов в ИПКП на основе ПФ, ПАК и различных низкомолекулярных оснований-посредников

Поликомплекс	pH среды	Соотношение компонентов в поликомплексе ПФ : посредник : ПАК
ИПКП-ЭДА	2.7	1.5 : 1 : 2.2
ИПКП-пиперазин	3.0	2.1 : 1 : 2.4
ИПКП-ДП	2.5	2.25 : 1 : 3.1
ИПКП-ВП	2.5	1.0 : 1 : 4.1
ИПКП-МВП	2.5	1.8 : 1 : 5.5
ИПКП-анилин	2.5	1.5 : 1 : 4.5

высказанные соображения верны, то можно ожидать, что ИПКП с близкими по химической природе и размерами посредниками будут иметь достаточно схожие структурные характеристики. Действительно, среди полученных дифрактограмм обнаруживаются две пары достаточно схожих. Одна пара принадлежит ИПКП-ЭДА и ИПКП-пиперазин; вторая – ИПКП-ВП и ИПКП-МВП.

Посредниками в первом случае являются близкие по размерам алифатические диоснования. На дифрактограммах этих ИПКП обнаруживаются интенсивные рефлексы с $d = 6.6 \text{ \AA}$ (ИПКП-ЭДА) и $d = 6.9 \text{ \AA}$ (ИПКП-пиперазин). Характер рассеяния в области $2\theta = 10^\circ$ свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в упаковке молекул посредников и звеньев ПФ и ПАК. Отлично от предыдущей пары, но также достаточно схоже между собой выглядят дифрактограммы ИПКП-ВП и ИПКП-МВП. Посредники – одновременные гетероциклические соединения, отличающиеся числом и природой заместителей в пирдиновом цикле, накладывают свой отпечаток на дифрактограмму каждого конкретного ИПКП, но по типу они являются близкими. Для этих ИПКП характерно образование структур с $d = 25.2 \text{ \AA}$ (ИПКП-ВП) и $d = 23.7 \text{ \AA}$ (ИПКП-МВП).

Сугубо индивидуальный характер носят дифрактограммы, относящиеся к ИПКП-ДП и ИПКП-анилин. На обеих дифрактограммах присутствуют рефлексы при малых углах с $d = 13.6 \text{ \AA}$ (ИПКП-ДП) и $d = 15.1 \text{ \AA}$ (ИПКП-анилин). Особенности рассеяния при больших 2θ в случае ИПКП-ДП свидетельствуют о наличии определенного мезоморфного порядка во взаимном расположении молекул посредника, а также, возможно, и звеньев ПФ и ПАК друг по отношению к другу. Присутствие же на дифрактограмме ИПКП-анилин системы хорошо разрешенных рефлексов указывает на то, что в этом ИПКП обнаруживается дальний порядок в расположении молекул анилина и звеньев поликислотных компонентов ИПКП. Соответственно данный ИПКП обладает наиболее совершенной структурой среди всех изученных ИПКП и может быть отнесен к числу кристаллизующихся интерполимерных комплексов. Тот факт, что среди изученных в настоящей работе ИПКП лишь один поликомплекс оказался кристаллизующимся, свидетельствует, по-видимому, о том, что для образования ИПКП совершенной структуры необходимо весьма тонкое соответствие геометрических параметров всех образующих ИПКП компонентов.

Поскольку на дифрактограммах всех ИПКП обнаруживаются достаточно интенсивные малоугловые рефлексы, естественно возникает вопрос, какой тип структурных образований они могут отражать. Исходя из данных о составах ИПКП, указывающих то, что поликислотные

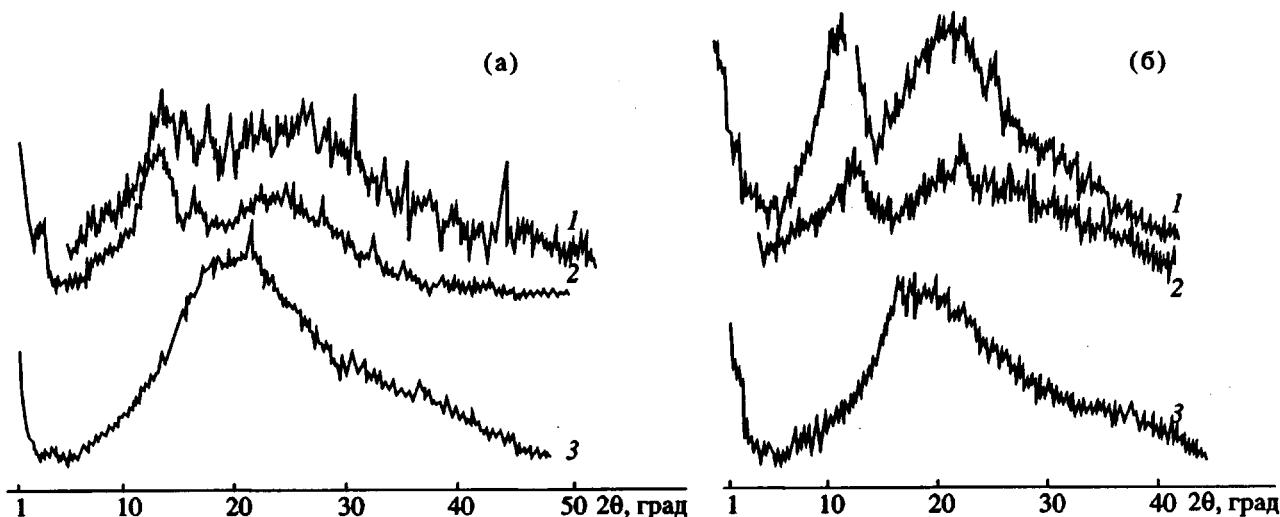
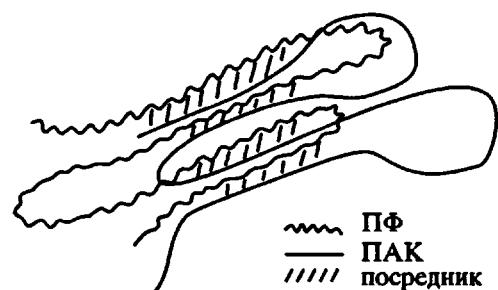
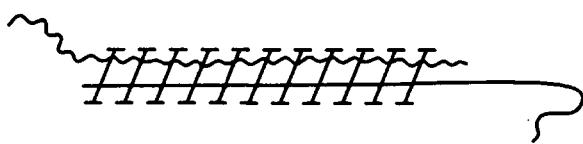


Рис. 2. Дифрактограммы поликомплексов ПАК-ПФ-ЭДА (1), ПФ-ЭДА (2), ПАК-ЭДА (3) (а) и ПАК-ПФ-пиперазин (1), ПФ-пиперазин (2), ПАК-пиперазин (3) (б).

компоненты входят в комплекс в значительном избытке по отношению к низкомолекулярному посреднику, а также основываясь на ряде свойств ИПКП, характеризующих их как кооперативную систему, мы пришли к следующему схематическому представлению строения ИПКП [9]:



В соответствии с этой структурой и имея в виду порядок величины, расстояние d , по всей вероятности, может быть отнесенено к размеру диаметра двутяжного участка ИПКП. Поскольку величина d , как мы уже констатировали, оказывается существенно различной для ИПКП с разными типами посредников, следует предположить, что в зависимости от химической природы посредника и его геометрических параметров возможны и различные варианты взаимной организации молекул посредника и звеньев ПФ и ПАК на двутяжных участках ИПКП. Так, для ИПКП-ЭДА и ИПКП-пиперазин можно было бы принять самую простую схему



III ЭДА или пиперазин

где сильное алифатическое основание, имеющее положительно заряженные группы на обоих концах молекулы, образует солевые связи с каждой из полимерных кислот, формирующих

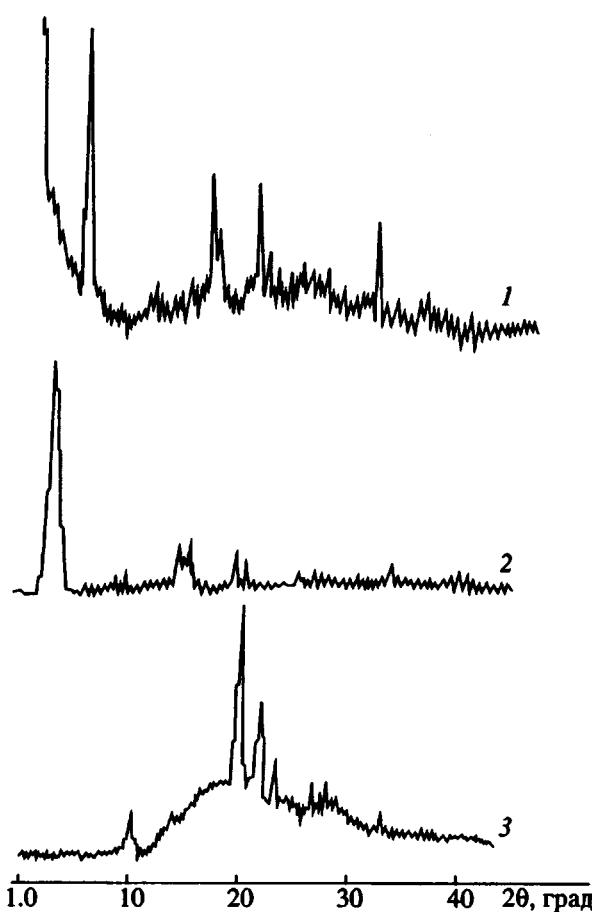


Рис. 3. Дифрактограммы поликомплексов ПФ-анилин-ПАК (1), ПФ-анилин (2) и ПАК-анилин (3).

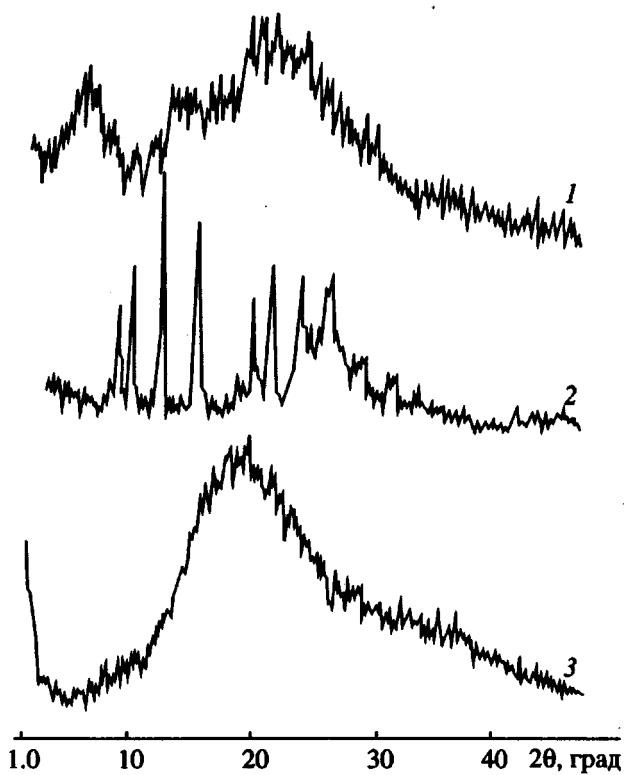
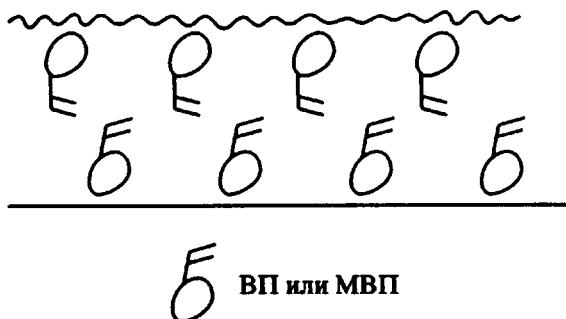


Рис. 4. Дифрактограммы поликомплексов ПФ-ДП-ПАК (1), ПФ-ДП (2), ПАК-ДП (3).

ИПКП. В соответствии с этой схемой величина d для таких посредников, как ЭДА и пиперазин, должна быть относительно невелика и близка по размерам для обоих посредников, что и наблюдается в действительности.

Вероятно, существенно иным способом могут быть построены ИПКП на основе ВП и МВП. Эти посредники — одноосновные гетероциклические соединения, имеющие гидрофобные заместители в пиридиновом цикле. Возможно, что комплексы с их участием построены следующим образом:



Такой вариант организации молекул ВП (или МВП) мог бы быть стабилизирован как гидрофобным взаимодействием винильных групп, так и "стопочным" строением соединений с пиридиновыми циклами. Естественно, что величина d , соответствующая подобной структуре,

должна значительно превышать значение для ИПКП-ЭДА и ИПКП-пиперазин, что и наблюдается в спектрах.

Необходимо отметить, что приведенные схемы строения ИПКП с различными посредниками следует рассматривать лишь как возможные варианты, как иллюстрацию разнообразных способов взаимной организации молекул низкомолекулярного компонента в зависимости от его природы.

В настоящей работе исследовалась также зависимость строения ИПКП от природы поликислоты при использовании одинакового посредника. На рис. 2 приведены дифрактограммы поликомплексов ИПКП-ЭДА и ИПКП-пиперазин и солей ЭДА с ПФ и ПАК, а также солей пиперазина с ПФ и ПАК. Хорошо видно, что на дифрактограммах солей ПАК с диоснованиями наблюдается только одно аморфное гало, и соответственно дифрактограммы этих солей существенно отличаются от дифрактограмм соответствующих ИПКП. Сравнение дифракционных картин, наблюдавшихся для солей ПФ с диоснованиями и ИПКП, приводит к иному заключению. Дифрактограммы этих соединений оказываются если не идентичны, то весьма близки друг другу. Подобное сходство отчетливо обнаруживается также при сравнении дифрактограмм ИПКП-анилин (рис. 3) и соли ПФ-анилин.

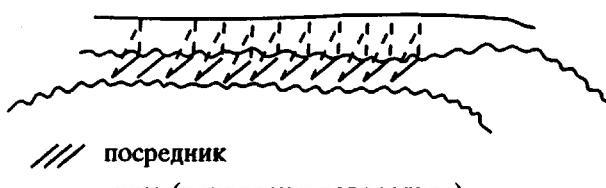
Отсюда следует два существенных вывода. Первый заключается в том, что структуры, типичные для всех ИПКП, образованных двумя различными полимерными компонентами, обнаруживаются и в продукте, образованном низкомолекулярным посредником и одной поликислотой — ПФ. Естественно предположить, что и этот продукт построен по типу ИПКП, с той только разницей, что участки двутяжной структуры такого поликомплекса образуют две цепочки одной и той же кислоты — ПФ



/// посредник

Вероятно, комплексы ПФ-диоснование во многих случаях служат структурной основой для ИПКП, получаемых путем взаимодействия растворов комплекса ПФ-диоснование с раствором ПАК. Не выясняется здесь вопросов, связанных с механизмом этого взаимодействия, можно лишь предположить, что сохранение структуры ПФ-диоснование в ИПКП возможно, вероятно, в двух случаях: либо макромолекула ПАК замещает одну из цепей ПФ в комплексе, не нарушая существенно при этом его строение, либо цепь ПАК включается в поликомплекс в качестве третьего

полимерного компонента. В последнем случае исходный комплекс ПФ-диоснование может сохраняться практически в неискаженном виде, а весь комплекс в целом будет представлять собой сложную трехцепочечную конструкцию типа



//// посредник

- - - связь (ионная или водородная)
между ПАК и комплексом ПФ-посредник

Более детальное исследование строения таких комплексов будет предпринято в дальнейшем. Здесь же следует отметить, что не все такие комплексы, по-видимому, устроены одинаково. Примером тому служит ИПКП-ДП, который получают путем взаимодействия водного раствора соли ДП с ПФ с раствором ПАК. Как видно из дифрактограммы соли ДП с ПФ, этой кристаллизующееся соединение с высокой степенью упорядоченности во взаимном расположении образующих его компонентов (рис. 4). Взаимодействие с ПАК приводит к разрушению данной структуры. Образующийся в результате реакции ИПКП-ДП имеет строение, отличное от строения как соли ДП с ПФ, так и его соли с ПАК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гвоздецкий А.Н., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 4. С. 397.
- Kabanov V.A., Kargin O.V., Ulyanova M.V. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 2351.
- Kabanov V.A., Kargin O.V., Mishustina L.A., Lobanov S.Ju. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 343.
- Blumstain A., Kakivaja S.R., Salamone J.C. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 651.
- Орлова О.В., Америк Ю.Б., Кренцель Б.А., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 4. С. 889.
- De Boer A., Challa C. // Polymer. 1976. V. 17. № 7. P. 633.
- Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 30.
- Воскресенская Н.К., Соколова И.Д. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 10. С. 1894.
- Каргина О.В., Праздничная О.В., Авраменко Н.В., Фролова М.Н., Давыдова С.Л. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1611.
- Каргина О.В., Праздничная О.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 4. С. 212.
- Зезин А.Б., Рогачева В.Б. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.

Ternary Interpolymer Complexes with a Low-Molecular-Mass Mediator: Some Specific Features of Supermolecular Structure

O. V. Prazdnichnaya, I. D. Yurgens, S. V. Korableva, N. N. Kuz'min, and O. V. Kargina

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – The paper reports the results of X-ray diffraction studies of ternary interpolymer complexes with a low-molecular-mass mediator comprising two polyacids – poly(acrylic acid) and sodium polyphosphate – and a base serving as a mediator. In the diffraction patterns of all polycomplexes a distinct small-angle reflection suggesting the existence of certain supermolecular order was observed. The structure of polycomplexes was controlled by the chemical nature and size of mediator molecules. The structure of ternary polycomplexes with various mediators is discussed.