

УДК 541(49+64)

КОНКУРЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА-МОНОЗАМЕЩЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН (ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ)

© 1995 г. В. Ю. Барановский, С. Шенков

Институт полимеров Болгарской академии наук
1113 София, Болгария

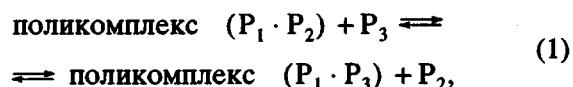
Поступила в редакцию 13.04.94 г.

Методом УФ-спектроскопии исследованы конкурентные реакции комплексообразования в системе полиметакриловая кислота (ПМК)-монозамещенный полиэтиленгликоль (ПЭГ*)-ПВП или ПЭГ в водном растворе. Использование УФ-спектроскопии при исследовании реакций комплексообразования с участием ПЭГ*, содержащего гидрофобную хромофорную группу, основано на сдвиге УФ-спектра хромофорной группы ПЭГ* в длинноволновую область (батохромный эффект) при ее переходе из водной среды в гидрофобные домены поликомплекса (ПМК · ПЭГ*). Предлагаемый подход с применением полимерного конкурента с гидрофобной хромофорной группой в качестве эталона сравнения (в данном случае ПЭГ*) может быть использован в тех случаях, когда сравнение конкурентоспособности полимерных реагентов прямым способом невозможно.

Устойчивость интерполимерных комплексов (поликомплексов) в растворе зависит от химической структуры компонентов и длины цепи полимерного партнера с меньшей степенью полимеризации [1, 2]. Например, поликомплекс полиметакриловой кислоты (ПМК) с ПВП устойчивее поликомплекса ПМК с ПЭГ, а поликомплекс (ПМК · ПЭГ) в свою очередь устойчивее поликомплекса ПМК с полиакриламидом при одинаковых длинах цепей ПВП, ПЭГ и полиакриламида [3, 4]. Устойчивость поликомплекса (ПМК · ПЭГ) возрастает с увеличением длины цепи ПЭГ [2, 5]. Введение гидрофобной группы различной химической природы в макромолекулу ПЭГ приводит к существенной стабилизации его поликомплекса с ПМК и с полиметакриловой кислотой в воде [6, 7], т.е. эффект введения гидрофобной группы в макромолекулу ПЭГ адекватен увеличению длины цепи ПЭГ. Если гидрофобная группа является хромофором, то ее УФ-спектр меняется при переходе из водной среды в гидрофобную частицу поликомплекса – наблюдается батохромный сдвиг [8]. Этот факт использован при исследовании конкурентных реакций комплексообразования двух различных монозамещенных ПЭГ (в дальнейшем обозначаемых как ПЭГ*) с ПМК, так как каждый поликомплекс (ПМК · ПЭГ*) имеет характеристический дифференциальный УФ-спектр [8].

Метод УФ-спектроскопии можно использовать и в том случае, когда только один из конкурентов содержит хромофорную группу. В частности, можно исследовать конкуренцию между ПЭГ* и незамещенным ПЭГ при комплексообразовании

с ПМК. Подобное исследование представляется целесообразным по следующей причине. На настоящий момент не существует прямого универсального метода изучения конкурентной реакции макромолекулярного замещения в растворе типа



где P_2 и P_3 – полимеры, комплементарные P_1 , но различной химической природы. Подобные реакции исследуют прямыми методами только в том случае, когда в один из полимерных компонентов поликомплекса вводят гидрофобную группу-информатор, спектральные характеристики которой различны в свободном и в связанном в поликомплекс состояниях [9 - 21]. Однако, как отмечено выше, наличие гидрофобной группы в ПЭГ* оказывает существенное влияние на стабильность поликомплекса с ПМК. Эффект имеет общий характер и должен наблюдаться при комплексообразовании в водных растворах между полимерами различной химической природы. Это означает, что включение группы-информатора в полимерную цепь одного из конкурентов приводит к искажению в той или иной степени истинной первоначальной относительной конкурентоспособности сравниемых полимеров. Тем не менее спектральные методы с использованием группы-информатора могут быть использованы при изучении конкурентных реакций образования поликомплексов иным способом, суть которого

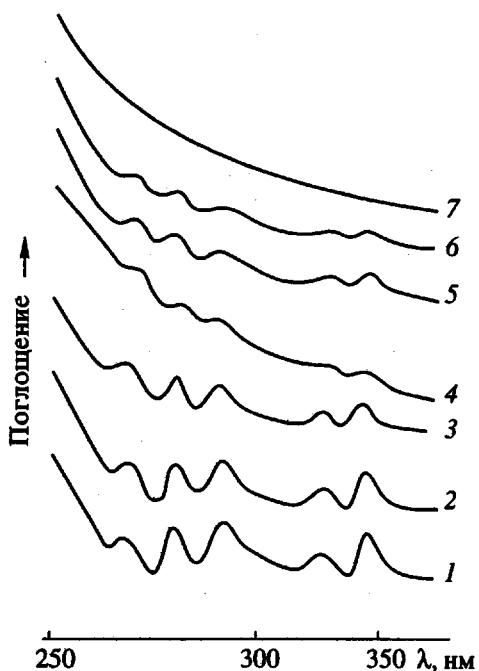
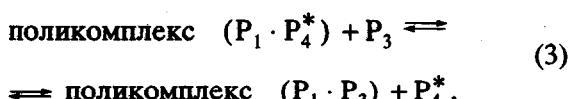
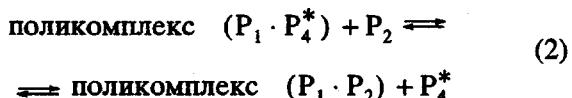


Рис. 1. Дифференциальные УФ-спектры водных растворов поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) (1), а также смесей ПМК + Н-ПЭГ + ПЭГ (2 - 4) и ПМК + Н-ПЭГ + ПВП (5 - 7). \overline{DP}_w ПЭГ составляет 91 (2), 227 (3) и 909 (4). \overline{DP}_w ПВП равно 90 (5), 225 (6) и 360 (7). $c_{\text{ПМК}} = 0.1 \text{ г/дл}$; $c_{\text{Н-ПЭГ}} = c_{\text{ПЭГ}} = 0.05 \text{ г/дл}$; $c_{\text{ПВП}} = 0.13 \text{ г/дл}$.

сводится к следующему. В большинстве случаев в реакции макромолекулярного замещения (1) конкурирующие за связывание с полимером P_1 макромолекулы P_2 и P_3 состоят из мономерных звеньев, не являющихся хромофорными. По этой причине изучение реакции (1) методом УФ-спектроскопии невозможно. Однако существует возможность ответить на вопрос, в какую сторону будет сдвинуто равновесие в реакции (1). Для этого нужно использовать какой-либо полимер P_4^* , химически комплементарный P_1 и содержащий хромоформную группу-информатор. Тогда, исследуя методом УФ-спектроскопии конкурентные реакции макромолекулярного замещения



можно сделать вывод о том, какой из двух полимеров, P_2 или P_3 , является более сильным конкурен-

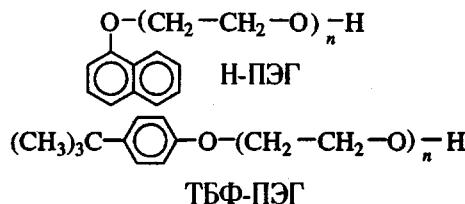
том. Фактически в предлагаемом методе исходной точкой сравнения конкурентоспособности P_2 и P_3 при комплексообразовании с P_1 является комплексообразующая способность P_4^* .

В настоящей работе реакции (2) и (3) исследованы методом УФ-спектроскопии на примере комплексообразования ПМК (P_1) с ПЭГ (P_2), ПВП (P_3) и ПЭГ* (P_4^*) в разбавленном водном растворе. В качестве ПЭГ* использованы монозамещенные ПЭГ – нафтил-ПЭГ (Н-ПЭГ) и *трет*-бутилфенил-ПЭГ (ТБФ-ПЭГ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПМК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в бензole при 60°C под азотом, используя ДАК в качестве инициатора. ПМК, определенная вискозиметрически в 0.002 N HCl при 30°C, согласно уравнению $[\eta] = 6.6 \times 10^{-4} \cdot M^{0.5}$ [22], составила 3.5×10^5 .

Н-ПЭГ и ТБФ-ПЭГ получали путем присоединения окиси этилена к 1-нафтольу и *трет*-бутилфенолу соответственно под аргоном при 150 - 200°C, катализатор NaOH (0.02 - 0.50 мас. % относительно исходного реагента). Полученные таким образом ПЭГ* имеют следующие структуры:



M_n ПЭГ* определяли методом ГПХ с калибровкой по стандартным ПЭГ с различной ММ. В работе использовали образцы Н-ПЭГ с $M_n = 1870$ и ТБФ-ПЭГ с $M_n = 1760$.

УФ-спектры снимали на приборе "Specord UV-VIS". При получении дифференциальных спектров в кювету сравнения помещали раствор ПЭГ* (Н-ПЭГ или ТБФ-ПЭГ, так как незамещенный ПЭГ и ПВП прозрачны в исследуемой области) в концентрации, равной концентрации ПЭГ* в основной кювете в смеси с ПМК и ПЭГ или ПВП.

Стехиометрия поликомплексов ПМК с ПЭГ, ПЭГ* и ПВП соответствует эквимолярному соотношению полимерных компонентов в расчете на осново-моль звеньев [5, 6, 23]. Это означает, что в поликомплексах (ПМК · ПЭГ) и (ПМК · ПЭГ*) массовое соотношение [ПЭГ, ПЭГ*] : [ПМК] = 1 : 2, а в поликомплексе (ПМК · ПВП) [ПВП] : [ПМК] = 1.3 : 1. Поэтому в каждом исследуемом растворе массовое соотношение [ПЭГ] : [ПМК] = [ПЭГ*] : [ПМК] = 0.5, а [ПВП] : [ПМК] = 1.3.

Характеристики УФ-спектров не зависят от способа смешения растворов полимерных компонентов, т.е. отвечают равновесному состоянию системы.

ПЭГ с $\bar{M}_w = 4000, 10000$ и 40000 и ПВП с $\bar{M}_w = 10000, 25000$ и 40000 фирмы "Fluka" дополнительной очистке не подвергали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конкурентные реакции комплексообразования (2) и (3) предпочтительнее изучать в таких условиях, когда равновесия в отдельно взятых реакциях комплексообразования



практически полностью сдвинуты вправо. В этом случае в растворе нет свободных макромолекул ПМК. Тогда в растворе смеси ПМК + ПЭГ* + ПЭГ(ПВП) увеличение содержания поликомплекса (ПМК · ПЭГ) или (ПМК · ПВП) будет означать уменьшение на такую же величину содержания поликомплекса (ПМК · ПЭГ*) и наоборот, что облегчает интерпретацию экспериментальных данных. В этой связи все использованные в данной работе ПЭГ, ПЭГ* и ПВП имеют такую длину полимерной цепи, при которой указанные равновесия практически полностью сдвинуты вправо [1 - 3, 5, 6].

На рис. 1 представлены дифференциальные УФ-спектры водных растворов поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) и смесей ПМК + Н-ПЭГ + ПЭГ (ПВП) с различной средней степенью полимеризации $\bar{D}\bar{P}_w$ ПЭГ и ПВП. Дифференциальный УФ-спектр поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) относительно Н-ПЭГ в исследуемой области имеет две полосы поглощения (300 - 350 и 250 - 300 нм) с пятью локальными максимумами: при 332, 320, 287, 277 и 266 нм. Наличие полос поглощения в дифференциальном УФ-спектре поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) обусловлено тем, что УФ-спектр нафтиловой группы в Н-ПЭГ сдвигается как целое в длинноволновую область (батохромный эффект) при переходе Н-ПЭГ из полярной водной среды (свободное состояние Н-ПЭГ) в гидрофобные домены поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ*). Это имеет определенную аналогию с фактом смещения УФ-спектра красителей в длинноволновую область при переходе его молекул из воды в гидрофобное ядро мицелл поверхностно-активного вещества [24]. Указанные выше максимумы в дифференциальном спектре 1 (рис. 1) являются характеристическими для поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) и служат критерием наличия поликомплекса в растворе.

Спектр 2 (рис. 1) отвечает смеси ПМК + Н-ПЭГ + ПЭГ-4000. Из сравнения спектров 1 и 2 видно, что введение в раствор поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) макромолекул ПЭГ с $\bar{M}_w = 4000$ ($\bar{D}\bar{P}_w = 91$) приводит к незначительному уменьшению площади, ограниченной спектром поликомплекса. Это означает, что ПЭГ с $\bar{D}\bar{P}_w = 91$ является слабым конкурентом Н-ПЭГ за связывание с ПМК, и равновесие (2) в подавляющей степени сдвинуто влево. По мере увеличения \bar{M}_w ПЭГ интенсивность спектральных пиков уменьшается, т.е. в растворе снижается содержание поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) и возрастает концентрация поликомплекса (ПМК · ПЭГ). Оценка площадей, ограниченных спектрами 1 и 3, показывает, что площадь, ограниченная спектром 3, в ~2 раза меньше площади, ограниченной спектром 1 — дифференциальным спектром чистого поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ), т.е. концентрация поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) в растворе смеси ПМК + Н-ПЭГ + ПЭГ-10000 (ПЭГ с $\bar{M}_w = 10000$) в ~2 раза меньше, чем в растворе чистого поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ*) и, следовательно, равна концентрации поликомплекса (ПМК · ПЭГ-10000). Равенство концентраций обоих поликомплексов и равенство концентраций свободных Н-ПЭГ и ПЭГ-10000 означает, что изменение изобарно-изотермического потенциала системы при комплексообразовании ПМК с Н-ПЭГ и с ПЭГ-10000 одинаково, т.е. Н-ПЭГ и ПЭГ-10000 имеют одинаковую конкурентную способность при комплексообразовании с ПМК. Следует отметить, что длина цепи ПЭГ в Н-ПЭГ составляет 40 звеньев, а для ПЭГ-10000 $\bar{D}\bar{P}_w = 227$, т.е. введение гидрофобной нафтиловой группы в ПЭГ адекватно (в смысле увеличения его комплексообразующей способности) увеличению длины его цепи более, чем в 5 раз. Это сравнение демонстрирует ту значительную роль, которую играют неспецифические взаимодействия в интерполимерных реакциях в водной среде.

Из дифференциального спектра 4 (рис. 1) раствора смеси ПМК + Н-ПЭГ + ПЭГ-40000 видно, что концентрация поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) мала, и в этом случае равновесие (2) в подавляющей степени смещено вправо.

Качественно аналогичная картина наблюдается при конкурентной реакции комплексообразования и в системе ПМК + Н-ПЭГ + ПВП. Однако, как видно из спектров 5 - 7, отвечающих растворам смесей ПМК + Н-ПЭГ + ПВП с тремя различными \bar{M}_w ПВП, существуют количественные различия. В самом деле из сравнения площадей, ограниченных спектрами 2 и 5 и спектрами 3 и 6 соответственно, следует, что при одинаковой длине цепей ПЭГ и ПВП концентрация поликомплекса

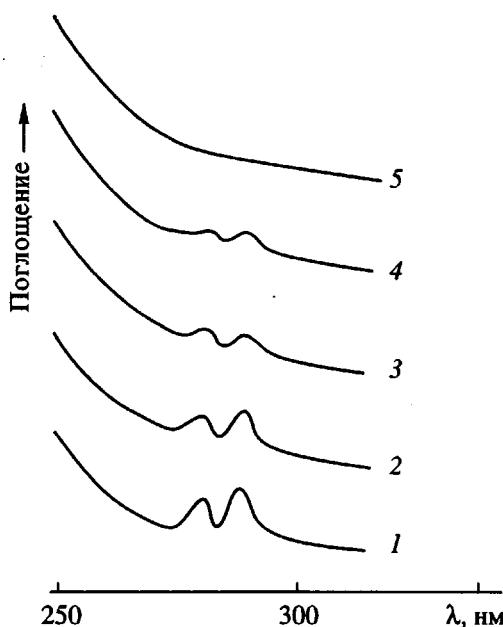


Рис. 2. Дифференциальные УФ-спектры водных растворов поликомплекса (ПМК · ТБФ-ПЭГ) (1), а также смесей ПМК + ТБФ-ПЭГ + ПЭГ (2, 3) и ПМК + ТБФ-ПЭГ + ПВП (4, 5). \overline{DP}_w ПЭГ составляет 91 (2) и 227 (3). \overline{DP}_w ПВП равно 90 (4) и 225 (5). $c_{\text{ПМК}} = 0.1 \text{ г/дл}$; $c_{\text{ТБФ-ПЭГ}} = c_{\text{ПЭГ}} = 0.05 \text{ г/дл}$; $c_{\text{ПВП}} = 0.13 \text{ г/дл}$.

(ПМК · Н-ПЭГ) в смеси ПМК + Н-ПЭГ + ПВП меньше, чем в смеси ПМК + Н-ПЭГ + ПЭГ. Это означает, что ПВП с $\overline{DP}_w = 90$ является более сильным партнером по сравнению с ПЭГ с $\overline{DP}_w = 91$ в реакции комплексообразования с ПМК. Такой же вывод справедлив относительно ПВП с $\overline{DP}_w = 225$ и ПЭГ с $\overline{DP}_w = 227$. Кроме того, отсутствие полос поглощения в спектре 7 указывает на то, что в случае с ПВП с $\overline{DP}_w = 360$ равновесие (3) полностью сдвинуто вправо, в то время как в случае ПЭГ даже при $\overline{DP}_w = 909$ в растворе присутствует (рис. 1, спектр 4) некоторое количество поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ).

Из полученных результатов следует, что в равных условиях ПВП является более сильным партнером при комплексообразовании с ПМК в водной среде. Такой же вывод был сделан ранее Паписовым и др. [3] при исследовании радикальной полимеризации метакриловой кислоты в воде в присутствии двух матриц (ПЭГ и ПВП) на основании кинетики полиреакции и анализа ее продуктов.

Аналогичные результаты получаются при использовании *трет*-бутилфенильной группы в качестве группы-информатора. На рис. 2 представлены дифференциальные УФ-спектры вод-

ных растворов поликомплекса (ПМК · ТБФ-ПЭГ) и смесей ПМК + ТБФ-ПЭГ + ПЭГ (ПВП) с двумя различными \overline{DP}_w ПЭГ и ПВП. Дифференциальный УФ-спектр 1 поликомплекса (ПМК · ТБФ-ПЭГ) имеет два локальных максимума поглощения: при 285 и 278 нм. Спектры 2 и 3 отвечают растворам смесей ПМК + ТБФ-ПЭГ + ПЭГ с \overline{DP}_w ПЭГ 91 и 227 соответственно, а спектры 4 и 5 – растворам смесей ПМК + ТБФ-ПЭГ + ПВП с \overline{DP}_w ПВП 90 и 225 соответственно. Из сравнения площадей, ограниченных спектрами 2 и 4, видно, что концентрация поликомплекса (ПМК · ТБФ-ПЭГ) в смеси с ПЭГ выше, чем его концентрация в смеси с ПВП, а из сравнения спектров 3 и 5 видно, что равновесие (3) для ПВП с $\overline{DP}_w = 225$ полностью сдвинуто вправо, в то время как для ПЭГ с $\overline{DP}_w = 227$ в растворе присутствует заметное количество поликомплекса (ПМК · ТБФ-ПЭГ). Следует отметить также следующее: равновесие (3) в смеси ПМК + ТБФ-ПЭГ + ПВП для ПВП с $\overline{DP}_w = 225$ полностью сдвинуто вправо, а в смеси ПМК + Н-ПЭГ + ПВП с тем же самым значением \overline{DP}_w для ПВП (рис. 1, спектр 6) присутствует некоторое количество поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ), что указывает на большую устойчивость поликомплекса (ПМК · Н-ПЭГ) по сравнению с поликомплексом (ПМК · ТБФ-ПЭГ) при приблизительно одинаковых длинах цепи ПЭГ в двух сравниваемых ПЭГ*. Это связано с тем, что нафтиловая группа в большей степени, чем *трет*-бутилфениловая стабилизирует поликомплексы ПЭГ* с поликислотами [6, 7].

Таким образом показано, что при невозможности исследовать реакции макромолекулярного замещения (1) прямым методом можно использовать вспомогательные реакции макромолекулярного замещения (2) и (3) с привлечением полимерного конкурента, несущего группу-информатор. В настоящей работе использован тот факт, что группа-информатор меняет свой УФ-спектр в реакции комплексообразования с полимером Р₁.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
2. Baranovsky V.Yu., Litmanovich A.A., Papison I.M., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 9. P. 969.
3. Паписов И.М., Недялкова Ц.И., Аврамчук Н.К., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2003.
4. Барановский В.Ю., Георгиев Г.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 486.

5. Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
6. Baranovsky V.Yu., Shenkov S., Rashkov I., Borisov G. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 7. P. 643.
7. Baranovsky V.Yu., Shenkov S., Rashkov I., Borisov G. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 5. P. 475.
8. Baranovsky V.Yu., Shenkov S. // Eur. Polym. J. (in press).
9. Паписов И.М., Сергиева Е.И., Паутов В.Д., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 397.
10. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 5. С. 1096.
11. Chen H.L., Morawetz H. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1445.
12. Chen H.L., Morawetz H. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 10/11. P. 923.
13. Bednar B., Li Z., Huang Y., Chang L.C.P., Morawetz H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 10. P. 1829.
14. Oyama H.T., Tang W.T., Frank C.W. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 3. P. 474.
15. Oyama H.T., Tang W.T., Frank C.W. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 8. P. 1839.
16. Oyama H.T., Hemker D.J., Frank C.W. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1255.
17. Heyward J.J., Ghiggino K.P. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1159.
18. Hemker D.J., Garza V., Frank C.W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 20. P. 4411.
19. Maltsev C., Somasundaran P., Kulkarni R.A., Gundiah S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5775.
20. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 90. P. 139.
21. Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1570.
22. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polym. Sci. 1951. V. 6. № 1. P. 145.
23. Ohno H., Abe K., Tsuchida E. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. № 3. S. 755.
24. Saito S. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1989. V. 66. № 7. P. 987.

Competitive Complex Formation in the System Poly(methacrylic acid)–Monosubstituted Poly(ethylene glycol)–Poly(N-vinylpyrrolidone) [Poly(ethylene glycol)]

V. Yu. Baranovsky and S. Shenkov

Institute of Polymers, Academy of Sciences of Bulgaria, Sofia, 1113 Bulgaria

Abstract – Competitive complex formation in aqueous solutions containing poly(methacrylic acid) (PMA), monosubstituted poly(ethylene glycol) (PEG*), and poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) or poly(ethylene glycol) was studied with UV spectroscopy. Using UV spectroscopy to study complex formation with PEG*, which contains a hydrophobic chromophoric group, rests on the fact that, when the chromophoric group in PEG* leaves aqueous environment and appears in hydrophobic domains of a (PMA · PEG*) polycomplex, the UV spectrum of this group shifts to longer wavelengths (bathochromic shift). The suggested approach using a polymeric competitor containing a hydrophobic chromophore as a reference (PEG* in the case under consideration) may be helpful when direct comparison of the competition between polymer reagents cannot be performed.