

УДК 541(49+64)

## ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ОДНООСНОВНЫМИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОСРЕДНИКАМИ<sup>1</sup>

© 1997 г. О. В. Каргина, О. В. Праздничная, И. Д. Юргенс, Е. Ю. Бадина

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

Поступила в редакцию 25.07.96 г.  
Принята в печать 01.08.96 г.

Рассмотрены особенности образования и свойства трехкомпонентных интерполимерных комплексов с низкомолекулярным посредником, в которых полимерными компонентами являются две поликислоты, а посредником – дифильные одноосновные гетероциклические соединения – 4-винилпиридин и 2-метил-5-винилпиридин. Такие поликомплексы стабилизированы системой ионных связей между посредником и полизелектролитом, а также гидрофобным взаимодействием молекул посредника. Высказано предположение о том, что в подобных комплексах отсутствует строгая взаимная организация молекул посредника.

В настоящее время доказано существование и описан ряд свойств нового класса интерполимерных комплексов (**ИПК**) – трехкомпонентных интерполимерных комплексов с низкомолекулярным посредником (**ИПКП**), образованных двумя полимерными кислотами и низкомолекулярным органическим диоснованием [1–4]. Функция низкомолекулярного посредника (**НП**) в ИПКП заключается в осуществлении контактов между полимерными компонентами поликомплекса. Легко понять, что двухосновное соединение, несущее заряды противоположного знака по отношению к поликислотам, способно выполнять подобную функцию. Затем было обнаружено, однако, что взаимодействие двух поликислот – полиакриловой кислоты (**ПАК**) и полифосфата **Na** (**ПФ**) – с такими одноосновными гетероциклическими соединениями, как 4-винилпиридин (**4-ВП**) и 2-метил-5-винилпиридин (**МВП**), в кислых водных средах также приводит к самопроизвольно осаждающимся из реакционной среды продуктам. То же происходит и при взаимодействии ПАК и ПФ с двухосновными НП.

Настоящая работа анализирует возможности образования ИПКП при взаимодействии двух поликислот и одноосновного органического основания, а также устанавливает критерии, определяющие способность низкомолекулярного основания выполнять функции НП в таких поликомплексах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАК, получаемую полимеризацией акриловой кислоты в диоксане при 60°C с перекисью

бензоила в качестве инициатора, отделяли от реакционной смеси, разбавляли водой и сушили лиофильно. ММ, определенная вискозиметрически в 0.5N растворе NaCl, рассчитанная по соотношению  $[\eta] = 2.9 \times 10^{-4} M^{0.5}$  [5], составила  $6.3 \times 10^5$ .

ПФ получали конденсацией  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в расплаве при 800°C в течение 24 ч. Вязкость измеряли в 0.0035 M растворе NaBr, ММ, рассчитанная согласно соотношению  $[\eta] = 1.76 \times 10^{-5} M$  [6], составила  $2.2 \times 10^4$ .

4-ВП и МВП перегоняли в вакууме непосредственно перед экспериментом.

Пиперазин объединения “Олайнфарм” использовали в виде кристаллогидрата с 6  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$ .

ИПКП получали смешением водных растворов соли ПФ и одного из низкомолекулярных оснований с раствором ПАК, все компоненты были взяты в эквимольном соотношении. Реакцию проводили при pH 2.5, комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Продукт реакции – нерастворимый в воде ИПКП, самопроизвольно осаждающийся из раствора, отделяли от надосадочной жидкости и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Термограммы регистрировали на приборе DSC-30 фирмы “Mettler” (Швейцария). Определение C, H, N проводили на автоматическом C-, H-, N-, S-O-анализаторе EA1108-Elemental Analyzer фирмы “Carlo Erba Instruments”. Содержание Р в образцах определяли колориметрически в продуктах сгорания [7]. Оптическую плотность растворов контролировали с помощью прибора ФЭК-56. УФ-исследования проводили на спектрометре “Specord M-40” (“Carl Zeiss”, Jena) в 0.1N растворе HCl при концентрациях 4-ВП и МВП  $2 \times 10^{-4}$  моль/л и толщине кюветы 1 см. Рассматривали поглощение

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09803а).

при длинах волн 265 (для 4-ВП) и 245 нм (для МВП). Потенциометрическое титрование проводили на приборе pH-150 (Гомель). ПМР-спектры растворов получали на спектрометре "Tesla BS-467" (ЧССР) при 80°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ПФ, ПАК и 4-ВП (или МВП) в области низких pH приводит к образованию продуктов, самопроизвольно осаждающихся из реакционной среды. В процессе изучения ИПКП с двухосновными НП были разработаны тесты, позволяющие определить, что представляет собой продукт взаимодействия сильной и слабой поликислот с НП: трехкомпонентный поликомплекс или смесь солей НП с каждой из поликислот [1].

Система тестов заключается прежде всего в установлении наличия в продукте взаимодействия всех трех исходных компонентов. Это может быть сделано на основании данных ПМР-спектроскопии продуктов реакции, а также элементного анализа. Далее следует сравнительный анализ областей pH, в которых образуется нерастворимый в воде продукт взаимодействия ПАК, ПФ и НП и соли ПАК и ПФ с НП, а также термографическое исследование солей каждой из поликислот с НП, их механической смеси и продукта реакции. Кроме того, проводится сопоставление рентгенографических данных для индивидуальных солей и продукта взаимодействия ПАК, ПФ и НП. По результатам указанных исследований можно судить о принадлежности продукта реакции к ИПКП. Подробно эта процедура описана в работе [1] на примере ИПКП на основе ПФ, ПАК и 4,4'-диридила (ДП).

Все указанные тесты были применены к продуктам взаимодействия ПФ и ПАК с 4-ВП или МВП. По их результатам, во-первых, установлено, что эти продукты включают в себя все три исходных компонента – ПАК, ПФ и соответствующий НП. Далее по зависимости оптической плотности  $D$  от pH среды в растворах, содержащих все три компонента, и в растворах, где присутствуют только одна поликислота и НП, было установлено, что области pH, в которых осаждаются соли ПАК с НП и продукт взаимодействия ПФ, ПАК и НП, существенно различны (рис. 1); соли ПФ с НП растворимы во всем исследованном интервале pH. Этот факт, а также данные термографических исследований, показавших существенное различие термограмм продукта взаимодействия и перечисленных выше модельных соединений, свидетельствуют о том, что взаимодействие ПФ, ПАК и 4-ВП (или МВП) в водных средах в области pH от 1 до 4 приводит к образованию ИПКП, аналогичных полученным ранее при взаимодействии тех же поликислот с двухосновными НП [3].

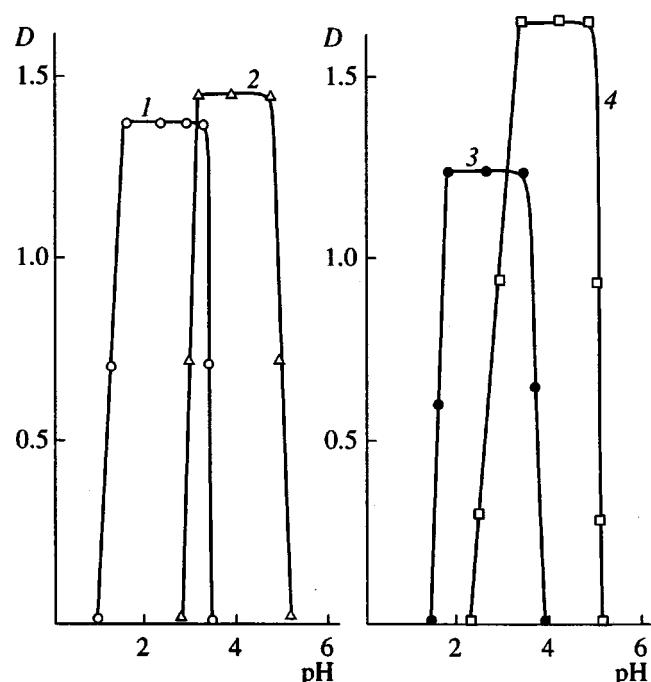


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от pH для систем 4-ВП-ПАК-ПФ (1), 4-ВП-ПАК (2), МВП-ПАК-ПФ (3) и МВП-ПАК (4). Концентрация раствора при эквимольном содержании компонентов составляет 0.06 (1, 2) и 0.04 моль/л (3, 4).

Наблюдаются определенные различия свойств ИПКП на основе 4-ВП (или МВП) и двухосновных НП. Это проявляется прежде всего в том, что ИПКП, в состав которых входят 4-ВП или МВП, образуются в более узком интервале pH, чем ИПКП с НП. Например, в случае ДП или этилендиамина области существования ИПКП находятся в интервале pH от 1 до 5–5.5. Это свидетельствует о меньшей устойчивости ИПКП, содержащих ВП (или МВП) по сравнению с ИПКП двухосновных НП.

Для всех изученных ИПКП обнаружена критическая концентрация исходных реагентов (при их эквимольном соотношении), ниже которой образование поликомплекса не происходит. Естественно, что чем устойчивее ИПКП, тем ниже расположена эта граница. Так, для ИПКП с ДП ей соответствует концентрация 0.001 моль/л, тогда как для комплексов на основе 4-ВП и МВП она составляет 0.06 и 0.04 моль/л соответственно. Подобное снижение устойчивости ИПКП на основе винилпиридинов (ВП) связано, по нашему мнению, с предполагаемым строением этих поликомплексов. Анализ состава ИПКП с ВП показывает, что наблюдаются близкие значения отношения ПФ : основание (ПФ : 4-ВП = 1.40 и ПФ : МВП = 1.45), тогда как ПАК входит в состав комплекса в значительном избытке. Неизменность отношения

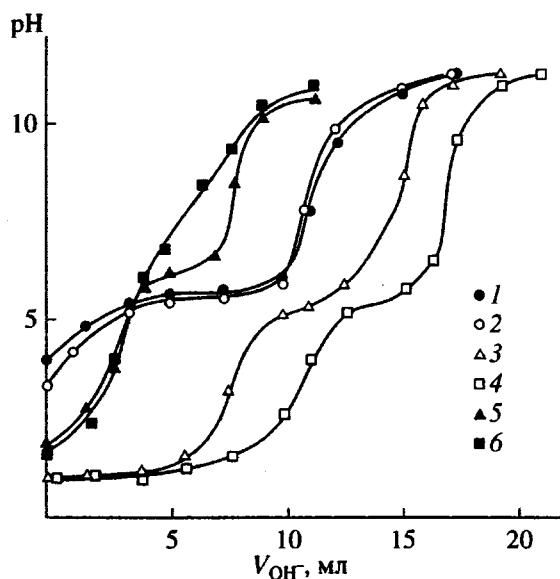
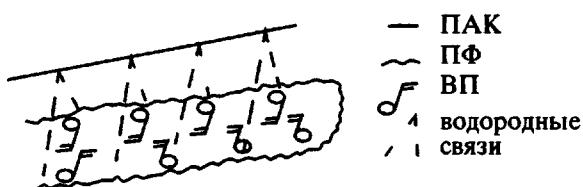


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования МВП (1), МВП-ПФ (2), 4-ВП (3), 4-ВП-ПФ (4), пиперазина (5), пиперазина-ПФ (6). Концентрация каждого компонента в растворе составляла 0.05 моль/л;  $[NaOH] = 0.05$  моль/л.

ПФ : ВП в комплексе позволяет заключить, что, как и в случае ИПКП с двухосновными НП структурную основу ИПКП составляет соль ПФ и ВП. В работе [3] было предположено строение таких ИПКП:



На дифрактограммах ИПКП на основе ВП обнаруживаются интенсивные пики при малых углах [3], причем величина  $d$ , соответствующая этим пикам, составляет  $\sim 25$  и  $\sim 27$  Å для ИПКП с 4-ВП и МВП соответственно, что приближается к диаметру предложенной структуры ИПКП.

Сам факт образования ИПКП свидетельствует о том, что молекулы ВП организованы в последовательности, которые обеспечивают кооперативную связь между поликислотами. Это возможно только в случае, когда часть молекул протонированного ВП обращена в сторону одной цепи ПФ, а часть – в сторону другой. При этом гидрофобные участки молекул НП должны быть ориентированы во внутреннюю часть поликомплекса. При таком расположении молекул ВП их гидрофобные фрагменты должны ассоциировать друг с другом. Именно эта ассоциация между молекулами ВП в комбинации с их ионным взаимо-

действием с ПФ и стабилизирует, по-видимому, поликомплексы с одноосновными НП.

Предложенная схема не отражает, однако, характера взаимного расположения молекул ВП в поликомплексе.

Результаты УФ-спектроскопических исследований водных растворов солей ПФ и ВП выявили наличие в этой системе гипохромного эффекта, который позволяет судить о плотности упаковки молекул ВП в ИПКП и взаимной ориентации ароматических циклов ВП в ИПКП. Как известно [8], гипохромный эффект проявляется в снижении интенсивности поглощения ароматических соединений в УФ-области и свидетельствует о плотной взаимной упаковке параллельно ориентированных плоскостей ароматических циклов этих соединений. Было установлено, что введение в раствор ВП полифосфата приводит к снижению интенсивности поглощения – на 7% для 4-ВП и 14% для МВП. Незначительные величины гипохромного эффекта свидетельствуют о достаточно “рыхлой” упаковке ВП в ИПКП. Иначе говоря, доля плотно контактирующих друг с другом пиридиниевых циклов в общей последовательности молекул ВП оказывается малой. Различные величины гипохромного эффекта для 4-ВП и МВП могут быть связаны с наличием в цикле МВП гидрофобной метильной группы, повышающей устойчивость последовательности молекул МВП в ИПКП по сравнению с 4-ВП.

Об отсутствии компактной взаимной упаковки молекул ВП в ИПКП говорят также данные потенциометрического титрования солей ПФ и ВП (рис. 2). Присутствие в растворе ПФ не оказывает практически никакого влияния на процесс титрования как 4-ВП, так и МВП. Это свидетельствует о том, что молекулы протонированных ВП, включенные в соль с ПФ, находятся там на таком расстоянии друг от друга, когда заряд одной молекулы не влияет на  $pK_a$  соседних молекул. Для сравнения на рис. 2 приведены кривые титрования пиперазина и его соли с ПФ. Кривая титрования соли пиперазина и ПФ утрачивает двухступенчатый вид и становится более похожей на кривую титрования полиоснования. Это связано с тем, что молекулы протонированного пиперазина, адсорбированные цепью ПФ, находятся на расстоянии друг от друга аналогично расположению звеньев в цепях полимерных оснований. Отсутствие подобного эффекта на кривых титрования солей ПФ и ВП в совокупности с результатами УФ-исследований однозначно свидетельствует о менее плотной упаковке в поликомплексе молекул ВП по сравнению с молекулами ДП или пиперазина, т.е. молекулы ВП, заключенные между двумя цепями ПФ в ИПКП в основном находятся на больших расстояниях друг от друга, чем молекулы ДП и пиперазина. По этой причине введение ПФ в

раствор ВП не оказывает влияния на его кривую титрования.

Таким образом, одноосновные НП, в состав молекул которых входят ароматические циклы и гидрофобные заместители, способны образовывать ИПКП в реакции с двумя поликислотами, в частности, с ПАК и ПФ. Высказано предположение о характере организации молекул ВП внутри ИПКП, которая является более "рыхлой" и менее совершенной, чем упаковка молекул ДП или пиперазина в ИПКП с теми же поликислотами. С этим фактором, вероятно, связана меньшая устойчивость ИПКП с ВП по сравнению с ИПКП на основе двухосновных НП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргина О.В., Праздничная О.В., Авраменко Н.В., Фролова М.Н., Давыдова С.Л. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1611.
2. Каргина О.В., Праздничная О.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 212.
3. Каргина О.В., Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Кораблева С.В., Кузьмин Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1316.
4. Авраменко Н.В., Каргина О.В., Праздничная О.В., Фролова М.Н. // High Temp.-High Pres. 1994. V. 26. P. 209.
5. Кабанов В.А., Каргина О.В., Ульянова М.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1038.
6. Гвоздецкий А.Н., Ким В.О., Сметаник В.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2409.
7. Шанина Т.Н., Гельман Н.Э. // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 3. С. 468.
8. Биополимеры / Под ред. Иманиси Ю. М.: Мир, 1988. С. 41.

## Three-Component Interpolymer Complexes with Monobasic Low-Molecular-Mass Mediators

O. V. Kargina, O. V. Prazdnichnaya, I. D. Yurgens, and E. Yu. Badina

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

**Abstract**—The specific features of formation and the properties of three-component interpolymer complexes with a low-molecular-mass mediator, where the polymer components are two polyacids and the mediator is a diphilic monobasic heterocyclic compound (4-vinylpyridine or 2-methyl-5-vinylpyridine) are considered. These polycomplexes are stabilized by a system of ionic bonds between the mediator and polyelectrolyte and by hydrophobic interaction between the mediator molecules. It is suggested that the mediator molecules are not subject to acquire any ordered arrangement in these complexes.