

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1998, том 40, № 10, с. 1541–1543

ХИМИЧЕСКИЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+49):547.26

ОБРАЗОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С УЧАСТИЕМ СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ В НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

© 1998 г. С. Е. Кудайбергенов, З. С. Нуркеева, Г. А. Мун, В. В. Хуторянский

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
480012 Алматы, ул. Карасай-Батыра, 95

Поступила в редакцию 15.10.97 г.

Принята в печать 20.04.98 г.

Методами вискозиметрии и спектротурбидиметрии исследовано комплексообразование сополимеров простых виниловых эфиров с акриловой кислотой и виниловым эфиrom этиленгликоля в этаноле, изопропаноле, *n*-бутаноле, *n*-гексаноле и ДМФА. Образование интерполимерных комплексов происходит за счет Н-связей, и его эффективность зависит от состава сополимера, т.е. от содержания активных функциональных групп в цепи, природы и состава растворителя.

Интерполимерные комплексы (ИПК) представляют собой ассоциаты разнородных комплементарных макромолекул, образованные за счет водородных связей, ван-дер-ваальсовых, электростатических и гидрофобных взаимодействий кооперативного типа [1]. Среди них большой интерес представляют ИПК, стабилизованные системой водородных связей в водных растворах [2–4]. Однако процесс комплексообразования посредством Н-связей в полярных органических растворителях до сих пор является малоизученным [5–7].

В настоящей работе исследован процесс комплексообразования между сополимерами винилбутилового эфира (ВБЭ) и акриловой кислоты (АК) и ВБЭ и винилового эфира этиленгликоля (ВЭЭГ) в алифатических спиртах и ДМФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры ВБЭ–ВЭЭГ синтезировали путем γ -инициированной полимеризации при помощи ^{60}Co (MRX- γ -25M) по методике [8]. Сополимеры ВБЭ–АК получали путем радикальной полимеризации в присутствии ДАК в этаноле. Сополимеры дважды переосаждали из этанола в диэтиловый эфир, сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы при 323 К. Среднечисленная ММ сополимеров, определенная методом эбул-

лиоскопии, составляла $(2.5\text{--}5.0) \times 10^4$. Состав сополимеров ВБЭ–АК определяли методом потенциометрического титрования на иономере ОР-211/1. Вязкость ИПК измеряли с помощью вискозиметра Убелоде при 298 ± 0.1 К. Спектротурбидиметрическое титрование проводили на спектрофотометре "Spekol-11" (Германия) при $\lambda = 420$ нм. Сшитые пленки ИПК получали по методике [9]. ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре UR-20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [10, 11] нами исследовано комплексообразование сополимеров виниловых эфиров этилен- и диэтиленгликолов с поликарбоновыми кислотами (полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК)) в водных растворах. В частности, было показано, что введение звеньев ВБЭ в структуру макромолекул приводит к образованию устойчивых комплексов, стабилизованных водородными связями и гидрофобными взаимодействиями.

В настоящей работе методами вискозиметрии и спектротурбидиметрии исследовали комплексообразование между сополимером ВБЭ–ВЭЭГ (22 : 78 мол.%) и сополимерами ВБЭ–АК разного

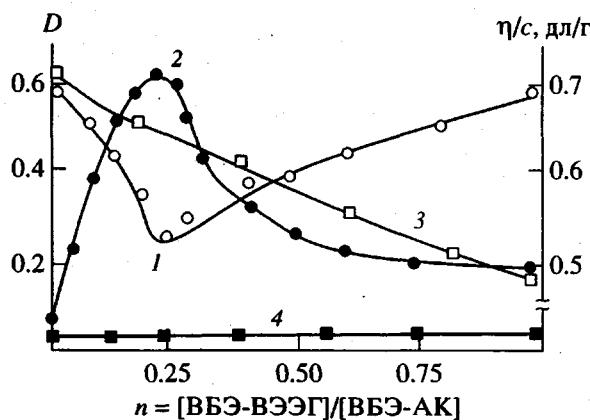


Рис. 1. Кривые вискозиметрического (1, 3) и спектротурбидиметрического (2, 4) титрования раствора сополимера ВБЭ-АК раствором сополимера ВБЭ-ВЭЭГ в *n*-бутаноле (1, 2) и этаноле (3, 4). [ВБЭ-АК] = [ВБЭ-ВЭЭГ] = 1×10^{-1} моль/л.

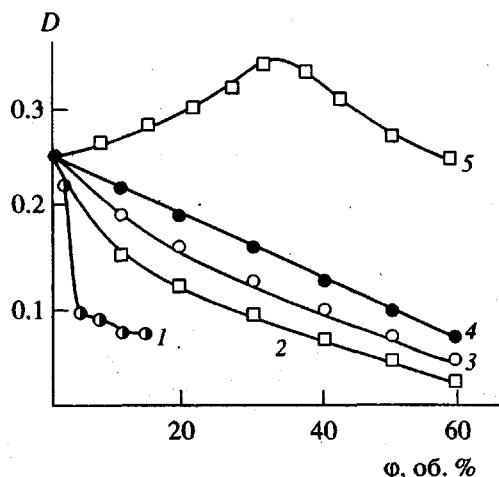


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора ИПК в *n*-бутаноле от объемной доли ф добавленного ДМФА (1), этанола (2), изопропанола (3), *n*-бутанола (4), *n*-гексанола (5). [ИПК] = 8×10^{-1} г/дл.

состава в этаноле, изопропаноле, *n*-бутаноле, *n*-гексаноле и ДМФА.

На кривых вискозиметрического и спектротурбидиметрического титрования растворов сополимеров в *n*-бутаноле и *n*-гексаноле отчетливо проявляются характерные экстремумы, соответствующие образованию ИПК состава (ВБЭ-АК = 20 : 80 мол.%) : (ВБЭ-ВЭЭГ) = 4 : 1 (рис. 1). Следует отметить, что состав ИПК постоянен и не зависит от порядка смешения реагентов. Однако в этаноле, изопропаноле и ДМФА таких экстремумов не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии реакции комплексообразования в указанных растворителях. Это, по-видимому объяс-

няется образованием сетки водородных связей между функциональными группами сополимеров и растворителями конкурирующих с системой кооперативных H-связей между карбоксильными и гидроксильными группами реагирующих макромолекул. Вероятно, добавление данных растворителей к раствору ИПК в *n*-бутаноле ($c_{\text{ИПК}} = 0.8$ г/дл) также будет разрушать ИПК.

Как видно из рис. 2, разбавление раствора ИПК *n*-бутанолом характеризуется линейным снижением оптической плотности в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бэра. Однако добавление этанола, изопропанола и ДМФА к раствору ИПК в *n*-бутаноле сопровождается более заметным снижением оптической плотности раствора, которое не может быть объяснено простым разбавлением, а, вероятно, связано с разрушением поликомплекса. Как видно из данных рис. 2, даже небольшие добавки ДМФА в раствор ИПК в бутаноле приводят к разрушению последнего. Действительно, как показал эксперимент, если в исходных растворах сополимеров присутствует 9 об. % ДМФА, то на кривых титрования отсутствуют экстремумы, т.е. комплексообразования не происходит.

Интересно отметить, что добавление *n*-гексанола к раствору ИПК в бутаноле, наоборот, повышает оптическую плотность раствора, при этом зависимость оптической плотности от состава среды проходит через максимум. Видимо, *n*-гексанол способствует стабилизации ИПК.

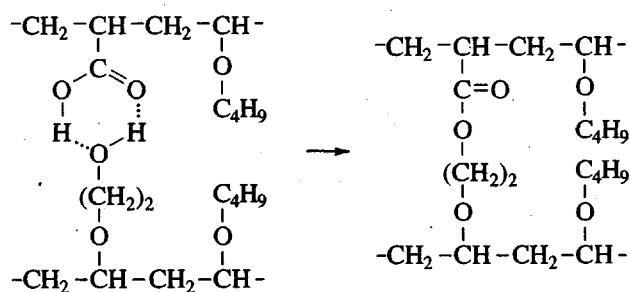
Таким образом, изученные растворители в соответствии с представлениями авторов работы [12] можно разделить на способствующие комплексообразованию (*n*-бутанол, *n*-гексанол) и растворители, в которых комплексообразование не происходит (этанол, изопропанол, ДМФА). По способности к разрушению ИПК последние растворители располагаются в ряд ДМФА > этанол > изопропанол.

В общем случае, комплексообразование следует рассматривать как систему конкурирующих процессов в техкомпонентной системе полимер 1-полимер 2-растворитель [5, 6]. Если взаимодействие полимер-растворитель превалирует над взаимодействием полимер 1-полимер 2, то комплексообразования в такой системе не происходит. Значит, можно утверждать, что образование ИПК в *n*-бутаноле и *n*-гексаноле обусловлено, видимо, преобладанием взаимодействий полимеров между собой.

Изучение влияния состава сополимеров ВБЭ-АК (20 : 80, 25 : 75, 45 : 55 мол.%) на процесс комплексообразования показывает, что ИПК образуется только в случае сополимеров, содержащих в своем составе не более 20 мол.% ВБЭ. При большем содержании ВБЭ в сополимере комплексообразование не происходит. Это, по-видимому, объясняется тем, что с ростом ВБЭ

уменьшается количество активных карбоксильных групп, образующих водородные связи. Сополимер ВБЭ-АК = 11:89 мол.% не растворим в бутаноле, но образует устойчивый ИПК в водном растворе [11]. В работе [13] отмечается, что в подобных системах возможно существование определенной критической концентрации "активного" компонента в полимерной цепи, ниже которой не происходит комплексообразования.

На основе ИПК, сформированного в *n*-бутаноле, были получены пленки, термообработка которых приводит к образованию нерастворимых полимеров, сшитых за счет межцепных сложноэфирных связей.



Сшивка цепей за счет сложноэфирной связи подтверждается появлением полосы поглощения при $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре и согласуется с данными работы [14]. Полученные пленки способны набухать в органических растворителях. Значения равновесной степени набухания сшитых пленок ИПК в ДМФА, этаноле, изопропаноле, *n*-бутаноле и *n*-гексаноле составляют 20.3, 9.6, 7.5, 6.7 и 3.8 соответственно. Видно, что набухание пленок непосредственно связано с комплексообразующей способностью данных растворителей. Пленки значительно сильнее набухают в растворителях, в которых формирования ИПК не происходит.

Итак, образование ИПК с участием сополимеров простых виниловых эфиров зависит от

содержания активных функциональных групп в полимере и природы растворителя. На основании полученных данных можно предположить, что ухудшение термодинамического качества растворителя по отношению к полимерам должно способствовать их комплексообразованию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
2. Sautar J., Swanson L. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 24. P. 5170.
3. Будтова Т.В., Бельникович Н.Г., Беляев В.М., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 520.
4. Андрифриева Е.В., Паутов В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 41.
5. Ohno H., Abe K., Tsuchida E. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. S. 755.
6. Ohno H., Nii A., Tsuchida E. // Makromol. Chem. 1980. B. 181. S. 1227.
7. Subotic D., Ferguson J., Warren B.C.H. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 12. P. 1233.
8. Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сигитов В.Б., Сайкиева С.Х. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 932.
9. Kudaibergenov S.E., Min G.A., Akbaanova A.T., Khutoryanskii V.V., Nurkeeva Z.S. // 36th IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Seoul, Korea, 1996.
10. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Ermikhametova B.B., Akbaanova A.T. // Makromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 2203.
11. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е., Хаторянский В.В., Каржаубаева Р.Г. // Вестн. КазГУ. 1996. № 5/6. С. 200.
12. Bekturov E.A., Bimendina L.A. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
13. Бектуров Е.А. // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. "Интерполимерные комплексы". Рига, 1989. С. 147.
14. Rhim J.-W., Sohn M.-Y., Joo H.-J., Lee K.-H. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. P. 679.

Formation of Interpolymer Complexes with Vinyl Ether Copolymers in Some Aliphatic Alcohols

S. E. Kudaibergenov, Z. S. Nurkeeva, G. A. Mun, and V. V. Khutoryanskii

Al'-Farabi Kazakh State National University,
ul. Karasai Batyra 95, Almaty, 480012 Kazakhstan

Abstract—Formation of complexes between vinyl ether copolymers with acrylic acid and vinyl ether of ethylene glycol in ethanol, isopropanol, *n*-butanol, *n*-hexanol, and DMF was studied by viscometry and spectro-turbidimetry. The interpolymer complexes are formed through H-bonds, and the efficiency of the process is dependent on the copolymer composition, that is, on the content of active functional groups in the copolymer chain and on the chemical structure and composition of solvent.