

УДК 541.64:546.131:547.8

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНКУРЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА–ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД–СОЛЯНОКИСЛАЯ СОЛЬ 2-ХЛОР-10-(3-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛ)ФЕНОТИАЗИНА

© 1998 г. Н. И. Аксенова*, В. А. Кеменова*, А. В. Харенко*, А. Б. Зезин**,
Г. Б. Бравова*, В. А. Кабанов**

*Научно-технический центр "Лекбюотех"
117246 Москва, Научный пр., 8

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

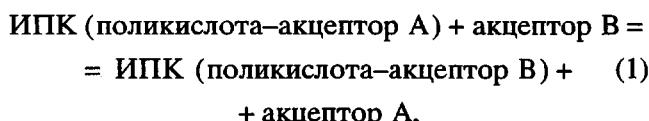
Поступила в редакцию 15.07.97 г.

Принята в печать 07.08.97 г.

Методами потенциометрического и турбидиметрического титрования, вискозиметрии, скоростной седиментации и ИК-спектроскопии изучена тройная система, включающая полиметакриловую кислоту, полиэтиленоксид и солянокислую соль 2-хлор-10-(3-диметиламинопропил)фенотиазина, известную как аминазин. Обнаружено, что при малом содержании аминазина, его катионы электростатически взаимодействуют с дефектами интерполимерного комплекса поликислота–полиэтиленоксид с образованием тройного комплекса аминазин–поликислота–полиэтиленоксид. При увеличении содержания аминазина в смеси проявляется его способность связываться с поликомплексом за счет гидрофобных взаимодействий. При этом изменяется конформация частиц поликомплекса, нарушаются неполярные контакты между поликислотой и полиэтиленоксидом и аминазин вытесняет полиэтиленоксид из частиц поликомплекса с образованием водорастворимого комплекса полиметакриловая кислота–аминазин.

Исследование взаимодействий низкомолекулярных органических ионогенных соединений с интерполимерными комплексами (**ИПК**), стабилизованными водородными связями, представляет интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Последнее обусловлено новыми возможностями применения ИПК в технологии изготовления экологически чистых удобрений, ядохимикатов, а также лекарственных средств [1, 2]. Создание систем с контролируемым высвобождением биологически активных соединений, многие из которых являются органическими ионогенными соединениями, предполагает исследование их взаимодействий с ИПК и его компонентами.

Полимерные реакции связывания и замещения, приводящие к образованию ИПК, носят кооперативный характер [3, 4] и могут быть описаны схемой



где макромолекулярный акцептор B обладает более высоким сродством к поликислоте по сравнению с макромолекулярным акцептором A.

Реакции, в которых макромолекулярный реагент вытесняется из ИПК низкомолекулярным, изучены в основном для интерполиэлектролитных комплексов (**ИПЭК**), стабилизированных солевыми связями. В качестве примера можно привести реакцию диссоциации ИПЭК при воздействии значительного избытка низкомолекулярных солей [5] или реакцию замещения полиэлектролитов ионогенными ПАВ, образующими мицеллы, ассоциированные с макромолекулами противоположного знака заряда [6, 7]. Существенно менее изучены конкурентные реакции такого рода для ИПК, стабилизированных водородными связями.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействий аминазина со стехиометричным ИПК на основе ПЭО и полиметакриловой кислоты (**ПМАК**). Аминазин – солянокислая соль 2-хлор-10-(3-диметиламинопропил)фенотиазина обладает дифильными свойствами: его молекула включает две аминогруппы, одна из которых способна протонироваться в водных средах, и гидрофобные ароматические циклы.

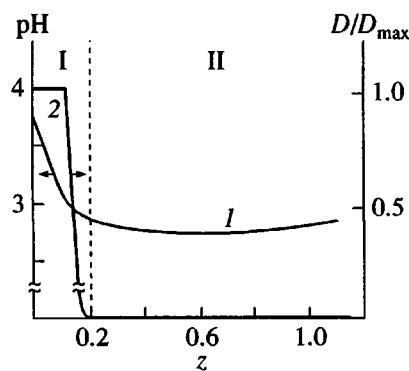


Рис. 1. Кривые потенциометрического (1) и турбидиметрического (2) титрования поликомплекса аминазином. [Аминазин] = 0.58 моль/л, pH 4.14, [ИПК] = 0.078 моль/л. Пояснения в тексте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПМАК, полученную радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в 20%-ном бензольном растворе с инициатором ДАК (0.1–0.2% от массы мономера) как описано в работе [8]. ММ поликислоты составляла 1.8×10^5 по данным вискозиметрии в 0.002 N водной HCl при 30°C [9]. Аминазин производства завода “Акрихин” перекристаллизовывали в этиловом спирте, температура плавления 194°C, что соответствует литературным данным [10]. ПЭО в виде узкой фракции с $M = 3.0 \times 10^3$ производства фирмы “Ferak” (Германия) использовали без дополнительной очистки. Потенциометрическое титрование растворов ПМАК, аминазина и его солей проводили на pH-метре OP-211/1 “Radellkis” (Венгрия) со стеклянным электродом OP-0808Р при температуре 20°C, точность измерения 0.02 ед. pH. Приведенную вязкость определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде, время истечения воды $\tau = 109$ с при 20°C.

ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 (Германия). Образцы для ИК-исследований готовили стандартным образом в виде таблеток смеси исследуемого вещества с KBr.

Изучение растворов методом скоростной седиментации осуществляли на аналитической ультрацентрифуге “Spinco-E” (фирмы “Beckman”) с двумя ячейками при температуре 20°C. Для preparativного ультрацентрифугирования использовали центрифугу Ti-50 со скоростью вращения ротора 50000 об/мин при 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИПК получали смешением растворов ПМАК и ПЭО в эквимольных соотношениях. Образую-

щийся в результате стехиометричный ИПК выделяется в отдельную фазу в форме устойчивой дисперсии [11].

Большая часть карбоксильных групп ПМАК участвует в образовании водородных связей со звеньями ПЭО. Остальные свободные карбоксильные группы могут электростатически взаимодействовать с катионами аминазина AM⁺. Это видно из данных потенциометрического титрования ИПК раствором аминазина. Титрование сопровождается выпадением осадка и понижением pH смеси в результате реакции



Количество катионов аминазина, связанных с $-\text{COO}^-$ анионами, практически совпадает с количеством протонов, выделяющихся в результате реакции (2).

На рис. 1 (кривая 1) приведена зависимость pH реакционной смеси от состава смеси z , определяемого как отношение мольной концентрации аминазина к концентрации звеньев ПМАК (или ПЭО), $z = [\text{аминазин}] : [\text{ИПК}]$.

Из данных потенциометрического титрования можно рассчитать глубину превращения θ в реакции (2), как долю карбоксильных групп, участвующих в образовании солевых связей с аминазином, используя соотношение

$$\theta = \Delta[\text{H}^+]/[\text{ПМАК}], \quad (3)$$

где $\Delta[\text{H}^+]$ определяются величиной изменения концентрации протонов при смешении растворов аминазина и поликомплекса, г-ион/л, $[\text{ПМАК}] = [\text{ПЭО}]$ – концентрация звеньев ПМАК, равная концентрации звеньев ПЭО [12, 13]. Расчеты показывают, что при соотношении $z = [\text{аминазин}] : [\text{ПМАК}] = 0.2$ только незначительная часть (2.5%) карбоксильных групп полимерных цепей оказывается электростатически связанный с аминазином.

ИК-спектры образующихся осадков указывают на образование тройного комплекса ПМАК–ПЭО–аминазин (ПК-1). При дальнейшем титровании системы аминазином происходит растворение осадка ИПК.

Как видно из кривой 2 турбидиметрического титрования на том же рис. 1, возрастание θ в интервале $0.02 < z < 0.2$ сопровождается резким уменьшением оптической плотности системы и при $z > 0.2$ реакционная смесь становится прозрачной. На кривой потенциометрического титрования 1 можно выделить две области, в которых поведение системы существенно различно:

область I, где образуется осадок и область II, соответствующая гомогенным смесям компонентов.

Переход реакционной системы из гетерогенного в гомогенное состояние не может быть объяснен только электростатическим взаимодействием катионов аминазина со свободными карбоксильными группами ПМАК, в составе частиц ИПК (реакция (2)). На это указывает прежде всего тот факт, что при переходе системы в гомогенное состояние ($z = 0.2$) всего 2.5% карбоксильных групп ПМАК образуют солевые связи с аминазином. Более того, очевидно, что связывание аминазина не должно сопровождаться гидрофилизацией частиц ПМАК, а значит, повышением их растворимости в воде. Такой способ включения в ИПК катионов аминазина, содержащих гидрофобные ароматические циклы, должен был бы способствовать гидрофобизации частиц ИПК.

Увеличение растворимости ИПК при его взаимодействии с аминазином можно объяснить, если допустить, что наряду с реакцией (2) имеет место неэлектростатическое взаимодействие аминазина с частицами ИПК, рассмотренное ранее в работе [13], где говорилось о наличии двух типов взаимодействия аминазина с ПМАК и поликарболовой кислотой – электростатического и гидрофобного. Гидрофобные взаимодействия вносят существенный вклад и в связывание катионов аминазина с ИПК, на что прямо указывают данные исследования составов комплексов ИПК–аминазин, образующихся в реакционных смесях ИПК и аминазина при различных соотношениях z , полученные методом центрифугирования.

Время, необходимое для препаративного осаждения комплекса ИПК–аминазин, рассчитывали из данных аналитического центрифугирования, используя известное соотношение [14]

$$t = \frac{Kw^2}{Sw_{\max}^2}, \quad (4)$$

где w – угловая скорость вращения ротора, w_{\max} – максимальная угловая скорость вращения ротора, S – коэффициент седиментации комплекса ИПК–аминазин, K – фактор, характеризующий ротор. Степень связывания аминазина с ИПК ϕ , равная отношению концентрации аминазина, содержащегося в осадке, к концентрации любого из полимеров, определяли, анализируя содержание аминазина в надосадочной жидкости. Необходимо отметить, что степень связывания ϕ , определенная таким методом, учитывает связывание аминазина с ИПК, обусловленное как электростатическим, так и гидрофобным взаимодействи-

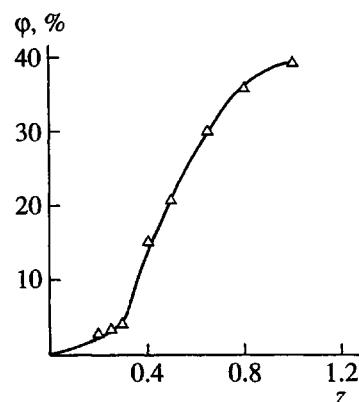


Рис. 2. Зависимость степени связывания ϕ от соотношения $z = [\text{аминазин}] : [\text{ИПК}]$, $[\text{ИПК}] = 0.026 \text{ моль/л}$, $\text{pH } 2$.

ем (в отличие от степени превращения θ , которая зависит только от электростатического взаимодействия).

Зависимость ϕ от состава реакционной смеси z представлена на рис. 2. Видно, что степень связывания ϕ на первоначальном участке кривой имеет тот же порядок величины, что и степень превращения θ , рассчитанная из данных потенциометрического титрования. Вместе с тем сопоставление ϕ и θ показывает, что степень связывания выше степени превращения. Дальнейшее увеличение концентрации аминазина в реакционной смеси приводит к резкому росту ϕ . При $z = 1$ степень связывания близка к 40%, что значительно превышает степень превращения θ в реакции (2), отражающей связывание катионов аминазина с частицами ИПК за счет электростатических взаимодействий. Это указывает на существенную роль гидрофобных взаимодействий в реакции аминазина с частицами ИПК, что, очевидно, обусловлено дифильными свойствами молекул аминазина, содержащих гидрофобные ароматические циклы. В качестве соответствующих фрагментов в ИПК могут выступать гидрофобные блоки, образованные звеньями ПМАК и ПЭО, связанными друг с другом водородными связями. Образование положительно заряженных кластеров аминазина на фрагментах ИПК должно способствовать гидрофилизации частиц ИПК, что в конечном счете и приводит к растворению этих частиц.

Обратимся теперь к взаимодействию аминазина с ИПК в области II. Реакция аминазина с ИПК в интервале $0.2 < z < 1$ протекает в гомогенной системе. pH смеси, а значит и θ (реакция (2)), как видно из рис. 1, практически не зависит от z . Следовательно, информацию о процессах, происходящих в этой области составов реакционных смесей, можно получить, лишь используя дополнительные методы исследования, например,

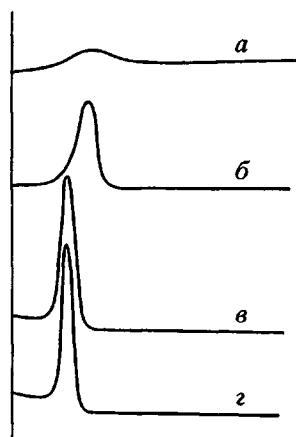


Рис. 3. Седиментограммы ПМАК (а) и смесей ПМАК–ПЭО–аминазин (б–г) и скорость вращения ротора равна 56 000 об/мин, время седиментации 24 мин. $z = 0.4$ (б), 0.8 (в), 1 (г), $[ПМАК] = [ИПК] = 0.026$ м/л, $pH 2$, $T = 20^\circ\text{C}$.

вискозиметрию и скоростную седиментацию. На рис. 3 показаны седиментограммы для смесей ПМАК–ПЭО–аминазин различного состава в интервале изменения $0.2 < z < 1$. Для сравнения здесь же приведена седиментограмма раствора ПМАК. На седиментограммах смесей ПМАК–ПЭО–аминазин обнаруживается только один пик, который отвечает продукту реакции ПМАК–ПЭО + аминазин (ПК-2).

Данные скоростной седиментации позволяют сделать также заключения о составе поликомплекса ПК-2–аминазин в области II. Прежде всего из сопоставления седиментограмм для смесей с седиментограммой для раствора ПМАК следует, что в смесях ПМАК–ПЭО–аминазин отсутствует компонент с коэффициентом седиментации, близким к коэффициенту седиментации свободной ПМАК. В состав поликомплекса ПК-2 входит вся поликислота, введенная в реакцию. Получить прямые заключения о количестве ПЭО, включенного в состав поликомплекса ПК-2, из данных скоростной седиментации не представляется возможным, так как ПЭО в условиях опыта не седиментирует. Однако из совокупности данных скоростной седиментации и вискозиметрии и из сравнения поведения систем ПК-2 и смесей ПМАК–аминазин можно сделать некоторые заключения об особенностях реакции ИПК и аминазина.

На рис. 4 показаны зависимости приведенной вязкости η_{sp} для систем ПМАК–ПЭО–аминазин и коэффициента седиментации S поликомплекса ПК-2 от состава смеси. Как видно, при увеличении концентрации аминазина в смеси возрастает

приведенная вязкость, что сопровождается падением коэффициента седиментации в системе ПМАК–ПЭО–аминазин.

Очевидно, что эти эффекты обусловлены конформационными изменениями поликомплекса ПК-2 вследствие взаимодействия частиц ИПК с катионами аминазина.

Предположим, что в результате такого взаимодействия число макромолекул ПМАК и ПЭО, включенных в частицы ИПК, не претерпевает заметных изменений. Фактически мы предполагаем при этом, что органический катион аминазина не конкурирует со звеньями ПЭО, образующими со звеньями ПМАК водородные связи, и не оказывает заметного влияния на количество этих интерполимерных водородных связей. Иными словами, взаимодействие органических катионов аминазина с частицами ИПК в области II протекает преимущественно по типу неэлектростатического связывания аминазина. Такое связывание катионов аминазина приводит к росту заряда частиц ИПК и к их разворачиванию, которое сопровождается увеличением размеров этих частиц и соответственно повышением приведенной вязкости и падением коэффициента седиментации поликомплекса ПК-2 с увеличением z .

Эффект перезарядки цепей ПМАК вследствие взаимодействия с катионами аминазина и образования растворимых комплексов ПМАК–аминазин был описан нами ранее [13]. На рис. 5 приведены седиментограммы смесей ПМАК с аминазином различного состава в интервале $0.2 < z < 1$ при концентрации $[ПМАК] = 0.026$ осново-моль/л. На этих седиментограммах также обнаруживается один пик, коэффициент седиментации которого существенно ниже коэффициента седиментации свободной ПМАК в растворе той же концентрации. Это свидетельствует о том, что все макромолекулы ПМАК, содержащиеся в реакционной смеси, участвуют в образовании комплекса ПМАК–аминазин. Представленные на рис. 4 зависимости приведенной вязкости и коэффициентов седиментации комплексов ПМАК–аминазин имеют тот же вид, что и аналогичные зависимости для поликомплексов ПК-2, рассмотренных выше. Обращает на себя внимание и тот факт, что абсолютные значения приведенной вязкости и коэффициентов седиментации для поликомплексов ПК-2 и ПМАК–аминазин также оказываются близкими при одинаковых значениях состава смесей.

Это указывает на то, что катион аминазина вступая во взаимодействие с ИПК способен эффективно конкурировать с ПЭО, включенным в исходный ИПК. Схематически такую реакцию можно представить как показано на рис. 6.

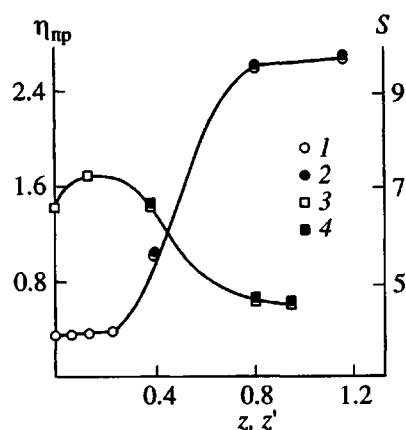


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости (1, 2) и коэффициента седиментации (3, 4) комплексов ПМАК–аминазин (1, 3) и поликомплексов ПК-2 (2, 4) от соотношения [аминазин] : [ПМАК] = z и [аминазин] : [ИПК] = z' соответственно. [ПМАК] = [ИПК] = 0.026 моль/л, pH 2, $T = 20^\circ\text{C}$.

Рисунок 6 отражает способность катионов аминазина образовывать кластеры на цепочке ПМАК. Эти кластеры, так же как и в случае комплексов ПМАК–аминазин, стабилизированы гидрофобными взаимодействиями неполярных фенотиазиновых фрагментов катионов аминазина. В состав кластеров при этом включаются как катионы аминазина, связанные с группами $-\text{COO}^-$ солевыми связями, так и катионы, которые не образуют электростатических контактов с ПМАК, нодерживаются в кластерах за счет неполярных взаимодействий. По мере увеличения содержания катионов аминазина в системе в области II в состав таких кластеров включаются все новые

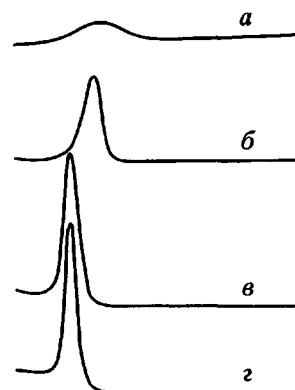


Рис. 5. Седиментограммы ПМАК (a) и смесей ПМАК–аминазин (б–г) и скорость вращения ротора 56 000 об/мин; время седиментации 24 мин; $z = 0.4$ (б), 0.8 (в), 1 (г), [ПМАК] = 0.026 моль/л, pH 2, $T = 20^\circ\text{C}$.

звенья ПМАК и соответственно вытесняются макромолекулы ПЭО из тройного комплекса ПМАК–ПЭО–аминазин (ПК-2).

Справедливость модели реакции между ИПК и аминазином, предполагающей конкурентное вытеснение макромолекул ПЭО катионами аминазина, подтверждают результаты анализа состава продуктов реакции, изображенной на рис. 6.

Продукты реакции ПМАК–аминазин и ПМАК–ПЭО–аминазин выделяли из реакционной смеси, используя препаративное центрифугирование. Время седиментации, необходимое для полного отделения продуктов, рассчитывали из данных аналитического центрифугирования. ПЭО при этом не седimentировал и оставался в растворе.

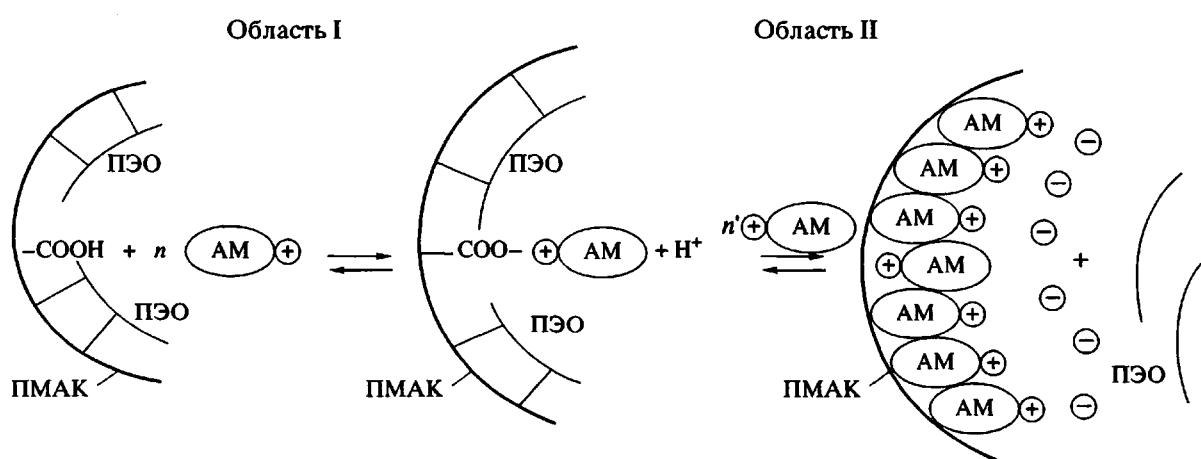


Рис. 6. Схематическое изображение реакции взаимодействия аминазина с интерполимерным комплексом ПМАК–ПЭО.

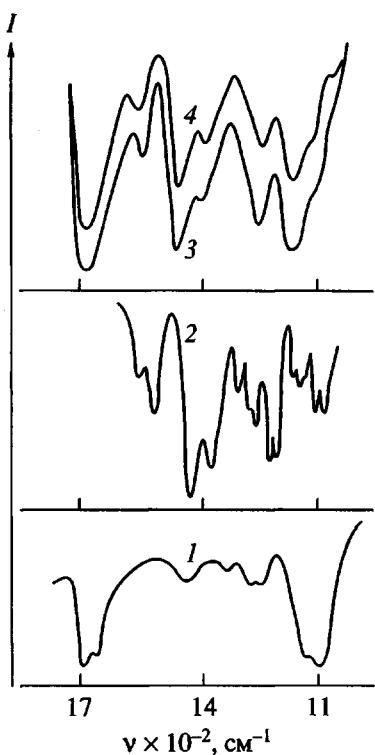


Рис. 7. ИК-спектры комплекса ПМАК-ПЭО (1), аминазина (2), поликомплекса ПМАК-ПЭО-амина-зин (ПК-2) (3) и комплекса ПМАК-амина-зин (4). [ПМАК] = [ПЭО] = [амина-зин] = 0,026 моль/л.

Анализ состава проводили методом ИК-спектроскопии. Результаты анализа, приведенные на рис. 7, показали идентичность осадков (спектры 3 и 4) продуктов взаимодействия ПМАК-амина-зин и ПМАК-ПЭО-амина-зин (ПК-2). В их ИК-спектрах полностью отсутствует полоса при 1100 см^{-1} , характерная для ПЭО. Для сравнения приведен ИК-спектр 1 интерполимерного комплекса ПМАК-ПЭО, в котором присутствует эта сильная полоса, соответствующая скелетным колебаниям простой эфирной группы С—О—С в ПЭО. Небольшое плечо в спектрах ПМАК-амина-зин и ПМАК-ПЭО-амина-зин (ПК-2) в этой области объясняется присутствием катионов аминазина, спектр 2 которого также показан на рис. 7.

Интересно отметить, что аминазин не способен образовывать водородные связи с поликислотой и не может являться прямым конкурентом ПЭО в реакции образования интерполимерного комплекса с ПМАК. В то же время аминазин способен к неполярным взаимодействиям с дифильными соединениями, к числу которых относятся ИПК. Это взаимодействие сопровождается нарушением внутримолекулярных неполярных контактов между двутяжными участками ИПК, играющих принципиальную роль в стабилизации таких ИПК в водных средах. Легко понять, что

разрушение контактов за счет солюбилизации аминазина частицами ИПК приводит к разрушению ИПК. Кроме того, нарушению таких внутримолекулярных неполярных взаимодействий должно способствовать электростатическое отталкивание ионов аминазина, связанных с ИПК.

Итак, исследование взаимодействия ИПК, стабилизованных водородными связями с низкомолекулярными органическими ионогенными соединениями, показало, что основные особенности этого взаимодействия принципиально схожи с закономерностями взаимодействия ионных ИПК с ионными же низкомолекулярными соединениями, но имеют более сложный характер. При низких соотношениях [аминазин] : [ИПК] возможно взаимодействие аминазина с дефектами ИПК, в том числе по ионному механизму, приводящее к образованию тройного комплекса ИПК-амина-зин. При увеличении количества аминазина, склонного к ассоциации [15], происходит конкурентное вытеснение полимера — акцептора протонов и образование водорастворимых комплексов ПМАК-амина-зин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кеменова В.А., Мустафин Р.И., Алексеев К.В., Скородинская А.М., Зезин А.Б., Тенцова А.И., Кабанов В.А. // Фармация. 1991. № 1. С. 67.
2. Kharenko A.V. // Novel drug formulation systems and delivery devices. Riga: Grindex, 1992. Р. 152.
3. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 248.
4. Паписов И.М., Недялкова Ц.И., Аврамчук Н.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2003.
5. Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.
6. Листова О.В., Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Кабанов Н.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 155.
7. Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 87.
8. Липатов Ю.С., Зубов П.И. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С. 88.
9. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polym. Sci. 1951. V. 6. № 1. P. 145.

10. Сенов П.Л. Фармацевтическая химия. М.: Медицина, 1971. С. 419.
11. Паписов И.М., Барановский В.Ю., Сергиева Е.И., Антипина А.Д., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1133.
12. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973.
13. Быстрова Н.И., Кеменова В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Хим.-фармацевт. журн. 1984. Т. 18. № 4. С. 464.
14. Харенко А.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.
15. Florence A.T., Parfitt R.T. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 23. P. 3554.

**Study of Competitive Interactions
in Poly(methacrylic acid)–Poly(ethylene oxide)–2-Chloro-10-(3-dimethylaminopropyl)phenothiazine Hydrochloride Triple Systems**

N. I. Aksanova*, V. A. Kemenova*, A. V. Kharenko*, A. B. Zezin**,
G. B. Bravova*, and V. A. Kabanov**

* Lekbiotekh Research and Technology Center,
Nauchnyi pr. 8, Moscow, 117246 Russia

** Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The triple system composed of poly(methacrylic acid), poly(ethylene oxide), and 2-chloro-10-(3-dimethylaminopropyl)phenothiazine hydrochloride (known as aminazin or the drug Aminazine) was studied by the potentiometric and turbidimetric titration, viscometry, high-rate sedimentation, and IR spectroscopy. At a low aminazin content, its cations interact with defects of the polyacid–poly(ethylene oxide) interpolymer complex by means of electrostatic forces with formation of the aminazin–polyacid–poly(ethylene oxide) triple complex. As the content of aminazin in the mixture increases, its ability to form bonds with the polymer complex due to hydrophobic interactions becomes more pronounced. In this case, conformations of the polymer complex particles vary, nonpolar contacts between polyacid and poly(ethylene oxide) tend to break, and aminazin displaces poly(ethylene oxide) from the polymer complex moiety with the formation of a poly(methacrylic acid)–aminazin water-soluble complex.