

УДК 541(64+49):547.391

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ И СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИЗОБУТИЛОВОГО ЭФИРА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛА

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

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

Поступила в редакцию 05.03.98 г.

Принята в печать 30.03.98 г.

Изучено комплексообразование линейных и сшитых сополимеров винилизобутилового эфира и акриловой кислоты с поливиниловым эфиром этиленгликоля. Показано, что процесс комплексообразования в системе гидрогель–раствор линейного полимера в зависимости от pH среды сопровождается либо набуханием, либо контракцией сетки. Найдены критические значения pH комплексообразования.

Кооперативные реакции поликарбовых кислот с электронодоронными неионогенными полимерами интенсивно исследуются в последние три десятилетия. Продуктами таких интерполимерных реакций являются интерполимерные комплексы (ИПК), стабилизированные системой водородных связей. К настоящему времени круг неионогенных полимеров, способных к образованию поликомплексов, достаточно широк [1–4]. К числу новых полимеров, способных к комплексообразованию с поликарбоновыми кислотами, относится поливиниловый эфир этиленгликоля (ПВЭГ) [5, 6].

В настоящей работе исследовано комплексообразование линейных и сшитых сополимеров винилизобутилового эфира и акриловой кислоты (ВИБЭ–АК) с ПВЭГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомополимер ПВЭГ, линейные и сшитые сополимеры ВИБЭ–АК синтезировали методом γ -инициированной (^{60}Co) радикальной полимеризации по методике [7] на установке MRX- γ -25М. В качестве сшивющего агента использовали дивиниловый эфир диэтиленгликоля. Средневязкостная молекулярная масса ПВЭГ, рассчитанная по уравнению $[\eta] = 8.8 \times 10^{-4} M^{0.50}$ [8], составляла 5×10^4 . Сшитые полимеры очищали путем последовательного промывания образцов изопропанолом и водой в течение 3–4 недель. Линейные сополимеры очищали путем трехкратного переосаждения из этанола в диэтиловый эфир. Полимеры сушили в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы при 303 К. M_n линейных сополимеров, най-

денная методом эбуллиоскопии, лежит в интервале $(2.5\text{--}5.0) \times 10^4$. Состав линейных и сшитых сополимеров ВИБЭ–АК определяли методом потенциометрического титрования на pH-метре ОР-211/1. Вязкость интерполимерных комплексов измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при 298 ± 0.1 К. Спектротурбидиметрическое титрование проводили на спектрофотометре Spekol-11 (Германия) при $\lambda = 420$ нм. При изучении комплексообразования с участием полизелектролитных сеток исследуемый образец гидрогеля цилиндрической формы (с исходным диаметром 0.3 см и высотой 0.6 см), предварительно равновесно набухший в соответствующем фталатном буферном растворе, помещали в 20-кратный избыток 0.1 М раствора ПВЭГ с заданным значением pH и следили за изменением его относительного объема во времени. Степень набухания или контракцию гидрогеля характеризовали величиной отношения V/V_0 , где V_0 и V – объемы полимерной сетки после синтеза и в равновесно набухшем состоянии соответственно. Диаметр образца сшитого полимера измеряли с помощью катетометра В-630 (точность измерения составляет ± 0.01 мм). Растворы с определенным pH, в которых исследовали интерполимерные реакции между линейными полимерами, готовили по методике [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комplexообразование линейных сополимеров ВИБЭ–АК различных составов с ПВЭГ в водных растворах исследовали методами вискозиметрии

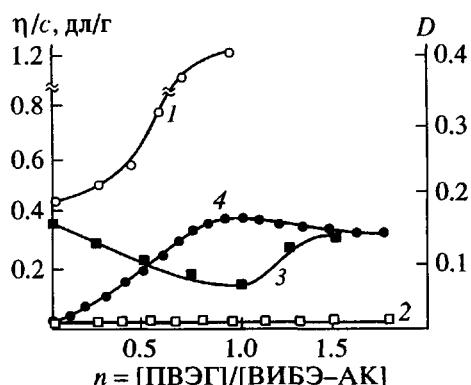


Рис. 1. Кривые вискозиметрического (1, 3) и спектротурбидиметрического (2, 4) титрования раствора сополимера ВИБЭ-АК (11 : 89 мол. %) раствором ПВЭГ. pH 4.0 (1, 2) и 2.6 (3, 4); [ВИБЭ-АК] = [ПВЭГ] = 0.01 моль/л.

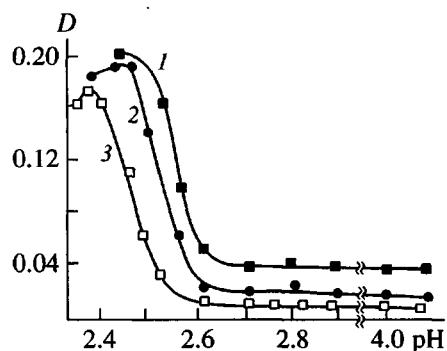


Рис. 2. Зависимость оптической плотности смесей ПВЭГ-сополимер ВИБЭ-АК состава 1 : 1 от pH среды. ВИБЭ : АК = 11 : 89 (1), 9 : 91 (2) и 4 : 96 мол. % (3). [ВИБЭ-АК] = [ПВЭГ] = 0.01 моль/л.

и спектротурбилиметрии. Оказалось, что в слабо-кислых средах (pH 4–5) добавление раствора ПВЭГ к раствору сополимера ВИБЭ-АК (11 : 89 мол. %) сопровождается заметным увеличением приведенной вязкости, что, вероятно, обусловлено наличием полиэлектролитного эффекта (рис. 1, кривая 1). Кривая спектротурбидиметрического титрования также не содержит характерных для интерполимерных реакций экстремумов (кривые 2). Аналогичные результаты получены для сополимеров ВИБЭ-АК других составов (4 : 96, 9 : 91 мол. %), а при pH 2.6 и ниже на кривых вискозиметрии и спектротурбидиметрии наблюдаются соответствующие минимум и максимум, отвечающие за образование ИПК, состав которых близок к эквимольному (кривые 3, 4).

В ряде работ [10–12] установлено, что необратимое образование ИПК, стабилизованных водородными связями, происходит только ниже определенного, критического значения pH. Критические значения pH, найденные для системы

сополимеры ВИБЭ-АК и ПВЭГ, представлены на рис. 2. Видно, что значение pH, начиная с которого наблюдается необратимое комплексообразование, зависит от состава сополимера ВИБЭ-АК. При этом с увеличением содержания ВИБЭ в структуре сополимера значение критического pH сдвигается в область более высоких pH, что, по-видимому, обусловлено дополнительным вкладом гидрофобных взаимодействий в стабилизацию ИПК. Резкое повышение мутности раствора при незначительном изменении pH среды, вероятно, обусловлено кооперативностью процесса комплексообразования. Очевидно, что выше критического pH равновесие реакции комплексообразования сильно сдвинуто влево, поэтому характерных для комплексообразования экстремумов и не наблюдается [2].

Определенный интерес представляет сравнение интерполимерных реакций в растворе с реакциями на границе раздела гидрогель–раствор линейного полимера с учетом двух обстоятельств.

Во-первых, полимерные сетки проявляют значительно большую склонность к комплексообразованию посредством межмолекулярных водородных связей по сравнению с их линейными аналогами [13, 14]. Так, в работе [14] при изучении интерполимерных реакций между сшитой полиметакриловой кислотой (ПМАК) и ПЭГ с различными ММ было показано, что даже олигомеры ПЭГ при больших концентрациях могут вызывать контракцию сетки ПМАК за счет комплексообразования, хотя для линейных аналогов протекание такого процесса, как известно [2, 3, 15], оказывается уже невозможным. В связи с этим можно предположить, что сшитый сополимер ВИБЭ-АК также в большей степени будет проявлять способность к комплексообразованию по сравнению с его линейным аналогом.

Во-вторых, процесс взаимодействия линейных полимеров с гидрогелем посредством образования водородных связей может сопровождаться как контракцией [13, 14, 16, 17], так и увеличением объема сетки [18–20].

Действительно, перенос равновесно набухшего образца гидрогеля ВИБЭ-АК (11 : 89 мол. %) в разбавленный раствор ПВЭГ (0.1 M) приводит к существенному изменению его объема, обусловленному комплексообразованием. Однако в отличие от поведения сеток ПМАК в разбавленных растворах ПЭГ [13, 14] взаимодействие гидрогеля ВИБЭ-АК с ПВЭГ сопровождается его заметным набуханием (рис. 3, кривая 1). Такое же увеличение объема наблюдается и в случае гидрогеля ВИБЭ-АК, обогащенного ВИБЭ (18 : 82 мол. %) (кривая 2). Ранее аналогичное явление было обнаружено при исследовании взаимодействия сшитой ПАК с линейным ПВС [19] и интерпретировано с

точки зрения электростатических свойств двойного электрического слоя, образующегося на границе гидрогель–раствор, которые во многом определяют равновесную степень набухания полиэлектролитной сетки в целом [19, 21]. При этом дополнительное набухание гидрогеля, по мнению авторов [19, 21], может иметь место при возрастании плотности зарядов в приповерхностном слое, обусловленным комплексообразованием. Наблюдаемое нами набухание гидрогелей ВИБЭ–АК в разбавленном растворе ПВЭГ, по всей вероятности, также связано с образованием интерполимерных комплексов в приповерхностном слое гидрогеля.

Это подтверждается результатами исследования зависимости параметров набухания сетки от температуры для гидрогеля ВИБЭ : АК (11 : 89 мол. %) и его комплекса с ПВЭГ. Как видно из данных, представленных на рис. 4, сшитый сополимер ВИБЭ : АК, и его комплекс с ПВЭГ монотонно увеличивают свои размеры с повышением температуры. Однако равновесное набухание для комплекса в несколько раз превышает соответствующую величину для гидрогеля. Увеличение температуры, по-видимому, способствует расширению двойного электрического слоя, образованного на границе раздела гидрогель–раствор, что приводит к возрастанию электростатической компоненты давления набухания [22]. Поскольку гидрогель ВИБЭ : АК, модифицированный комплексообразованием с линейным ПВЭГ, с точки зрения диффузионного подхода, развивающегося авторами [21], имеет повышенную поверхностную плотность заряда, влияние температуры на его набухание является более существенным.

При понижении pH среды процесс комплексообразования между сшитым сополимером ВИБЭ–АК и ПВЭГ сопровождается не увеличением объема, а достаточно заметной контракцией сетки (рис. 3, кривые 3, 4). Это, видимо, обусловлено тем, что уменьшение pH не только подавляет диссоциацию групп COOH и снижает плотность зарядов в приповерхностном слое, но и усиливает способность сетки ВИБЭ–АК к комплексообразованию с линейным ПВЭГ. В свою очередь комплексообразование, как известно [23], приводит к сдвигу кислотно-основного равновесия в сторону подавления диссоциации поликислоты, что при данных условиях еще в большей степени способствует уменьшению поверхностного заряда и, как следствие, контракции гидрогеля.

Таким образом, полимерные сетки на основе сополимеров ВИБЭ–АК проявляют большую склонность к комплексообразованию с ПВЭГ посредством образования водородных связей по сравнению с их линейными аналогами. Путем варьирования pH среды можно в значительной степени влиять на устойчивость поликомплексов и изменять

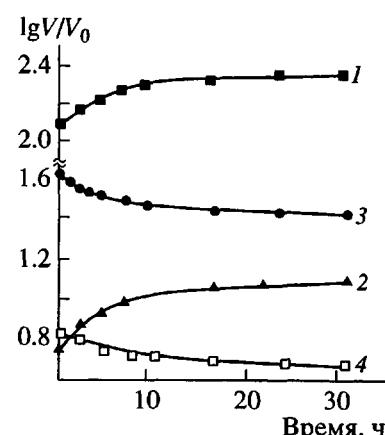


Рис. 3. Кинетика изменения относительного объема сшитых сополимеров ВИБЭ–АК в 0.1 М растворе ПВЭГ, pH 5.5 (1, 2), 4.5 (3) и 2.5 (4); ВИБЭ : АК = 11 : 89 (1, 3, 4) и 18 : 82 (2).

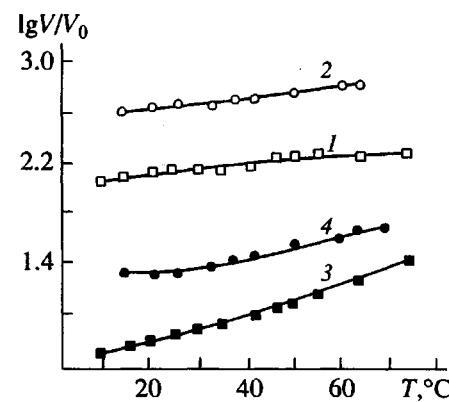


Рис. 4. Температурная зависимость равновесного набухания сополимеров ВИБЭ : АК (1, 3) и их комплексов с ПВЭГ (2, 4). [ПВЭГ] = 0.1 моль/л; pH 5.5; ВИБЭ : АК = 11 : 89 (1, 2) и 18 : 82 моль. % (3, 4).

степень набухания полимерных сеток при их комплексообразовании с линейным ПВЭГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
2. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
3. Bekturov E.A., Bimendina L.A. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
4. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 41.
5. Kudaibergenov S.E., Mun G.A., Akbaurova A.T., Khutoryanskii V.V., Nurkeeva Z.S. // Abstrs of 36th IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Seoul, Korea, 1996. 8-P05-01.
6. Mun G.A., Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskii V.V. // Наука и техника. Алматы, 1997. Ч. 1. С. 190.

7. Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сеитов А.З., Сайкиева С.К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 932.
8. Нуркеева З.С., Касаин В.А., Ивлева Е.М., Дауренбекова Г.Б., Легкунец Р.Е., Сигитов В.Б., Ергожин Е.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 415.
9. Xia J., Dubin P.L., Kokufuta E. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 24. P. 6688.
10. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975 V. 13. № 7. P. 1505.
11. Николаев А.Ф., Шибалович В.Г., Перина Г.П., Бондаренко В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 10. С. 723.
12. Usaitis A., Maunu S.L., Tenhu H. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 2. P. 219.
13. Osada Y. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 82. P. 1.
14. Стародубцев Г.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 5.
15. Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
16. Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 7. С. 72.
17. Карибянц Н.С., Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 403.
18. Карибянц Н.С., Филиппова О.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1386.
19. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 93.
20. Johansson L., Santre U., Lofroth I.-E. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 22. P. 6019.
21. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 147.
22. Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е., Нам И.К., Кан В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 433.
23. Барановский В.Ю., Георгиев Г.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 486.

Complex Formation between Linear and Cross-Linked Vinyl Isobutyl Ether–Acrylic Acid Copolymers and Poly(ethylene glycol vinyl ether)

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

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

Abstract—Complex formation between linear and cross-linked vinyl isobutyl ether–acrylic acid copolymers and poly(ethylene glycol vinyl ether) was studied. It was shown that depending on the pH complex formation in the hydrogel–linear polymer solution, the system is accompanied either by swelling or contraction of the network. The critical pH values of complex formation were determined.