ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 10, с. 1867–1872

УДК 541(49+64)

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ[1]

© 2001 г. Г. А. Мун*, З. С. Нуркеева*, В. В. Хуторянский*, В. А. Кан**, А. Д. Сергазиев*, Е. М. Шайхутдинов**

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

**Казахский национальный технический университет им. Каныша Сатпаева
480013 Алматы, ул. Сатпаева, 22а

Поступила в редакцию 02.11.2000 г.
Принята в печать 29.01.2001 г.

Изучено поведение новых водорастворимых сополимеров винилового эфира диэтиленгликоля и винилбутилового эфира в водных растворах и их комплексообразование с полиакриловой кислотой. Показано, что значение нижней критической температуры растворения, состав и устойчивость образующихся интерполимерных комплексов меняются в зависимости от содержания в сополимере звеньев гидрофобного сомономера. Увеличение гидрофобности сополимера способствует образованию более стабильных интерполимерных комплексов в водных растворах.

ВВЕДЕНИЕ

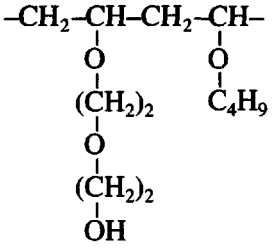
Водорастворимые полимеры находят широкое применение в качестве ПАВ, структурообразователей почв, носителей физиологически активных препаратов и т.д. Значительное влияние на конформационное поведение и свойства полимеров в растворах оказывают внутри- и межмолекулярные взаимодействия, которые главным образом определяются наличием определенных функциональных групп в макромолекулах и их гидрофобно-гидрофильным балансом. В зависимости от этих факторов полимеры могут по-разному реагировать на внешние воздействия, такие как изменение температуры, pH среды, ионной силы раствора и другие.

Регулирование гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекул может быть осуществлено путем сополимеризации мономеров различной природы [1–6], при взаимодействии полимеров с ПАВ [7, 8], методом привитой сополимеризации [9], а также в результате полимераналогичных превращений [10].

В настоящей работе влияние гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекул на их поведение в растворах изучено для ряда новых водорастворимых сополимеров винилового эфира диэтиленгликоля (**ВЭДЭГ**) с винилбутиловым эфиром (**ВБЭ**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры ВЭДЭГ–ВБЭ получали методом γ-инициированной полимеризации на установке ^{60}Co "MRX-γ-25M". После выделения и очистки путем трехкратного переосаждения в диэтиловом эфире сополимеры сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Ниже приведена структура элементарного звена сополимеров.



Состав сополимеров определяли методом спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения по отно-

[1] Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фонда CRDF (грант KC2-2052).

E-mail: khutor@nursat.kz (Мун Григорий Алексеевич).

Условия получения и состав сополимеров ВЭДЭГ–ВБЭ

Исходная мономерная смесь, мол. %		Доза облучения, кГр	Состав сополимера, мол. %	
ВЭДЭГ	ВБЭ		ВЭДЭГ	ВБЭ
90	10	40.0	91	9
80	20	46.8	83	17
70	30	50.4	74	26

шению интенсивностей, соответствующих пикам 13.909 м. д. (сигналы групп CH_3) и 73.53 м. д. (сигналы групп CH). Спектры ЯМР ^{13}C записывали на спектрофотометре "Bruker Avance 250 DPX" в ДМСО. Условия синтеза, а также состав полученных сополимеров приведены в таблице.

ММ полученных сополимеров, определенная методом эбуллиоскопии, составляла (3–4) × 10^4. Полиакриловую кислоту (**ПАК**) с M = 2.5 × 10^5 производства фирмы "Sigma" использовали без дополнительной очистки.

Вязкость растворов полимеров измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при 25 ± 0.1°C. Оптическую плотность D растворов определяли на спектрофотометре КФК-22-УХЛ-4.2 при λ = = 400 нм при 25 ± 0.1°C. pH растворов определяли на приборе ЭВ-74 и регулировали добавлением небольших количеств 0.1 н. HCl или NaOH. Фазовые диаграммы растворов сополимеров получали путем визуальных измерений по точкам помутнения (метод Алексеева) [11].

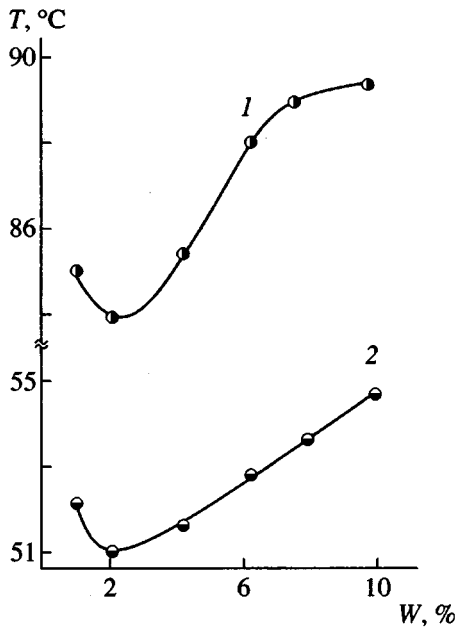


Рис. 1. Фазовые диаграммы сополимеров ВЭДЭГ–ВБЭ в воде. Состав сополимеров [ВЭДЭГ] : : [ВБЭ] = 83 : 17 (*1*) и 74 : 26 мол. % (*2*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение сополимеров в водных растворах

В последние годы отмечается повышенный интерес исследователей к синтезу и изучению физико-химического поведения водорастворимых полимеров, содержащих простые эфирные группы в боковой цепи. Однако число таких полимеров невелико. Так, в литературе имеются сведения о синтезе и некоторых физико-химических характеристиках поливинилметилового эфира (**ПВМЭ**) [12–14], поливинилового эфира метилтриэтиленгликоля [15], полиэтоксиэтилвинилового эфира [16] и некоторых других [17, 18]. Поведение некоторых из них в водных растворах характеризуется отличительными особенностями, заключающимися в чувствительности к изменению температуры, а именно, наличии НКТР [12–16].

В качестве перспективных объектов для изучения физико-химического поведения можно рассматривать новые водорастворимые неионогенные гомо- и сополимеры на основе виниловых эфиров гликолей, полученные методом радиационной полимеризации ранее [19–22].

При исследовании поведения поливиниловых эфиров этилен (**ПВЭЭГ**) и диэтиленгликоля (**ПВЭДЭГ**) в водных растворах установлено, что с ростом температуры наблюдается снижение характеристической вязкости растворов. Однако фазового расслоения растворов при повышении температуры не обнаружено [20].

В данной работе установлено, что введение гидрофобных звеньев ВБЭ в структуру макромолекул ПВЭДЭГ приводит к появлению НКТР в водных растворах. Методом точек помутнения Алексеева [11] нами были получены фазовые диаграммы систем сополимер–вода. Как видно из рис. 1, значения НКТР снижаются с ростом числа звеньев ВБЭ в составе сополимеров, что, очевидно, связано с увеличением содержания гидрофобной составляющей макроцепей.

Ранее аналогичное поведение было обнаружено для водных растворов сополимеров ВЭЭГ–ВБЭ. При этом помутнение 4%-ных растворов сополимеров ВЭЭГ–ВБЭ (87 : 13 и 80 : 20 мол. %) наблюдалось при 50 и 24°C соответственно [23, 24]. Согласно полученным в настоящей работе данным, растворы сополимеров ВЭДЭГ–ВБЭ анало-

гичных составов характеризуются большими значениями температур фазового расслоения. Следовательно, значение температуры фазового расслоения зависит не только от состава сополимеров, но и от природы бокового заместителя винилового эфира гликоля (**ВЭГ**). Так, с ростом длины бокового заместителя ВЭГ наблюдается увеличение значений НКТР, что, вероятно, связано с большей гидрофильностью ВЭДЭГ, по сравнению с ВЭЭГ, и находится в хорошем согласии с данными работы [18].

Комплексообразование сополимеров с ПАК в водных растворах

Известно, что водорастворимые неионогенные полимеры способны к образованию интерполимерных комплексов (**ИПК**) с поликарбоновыми кислотами посредством водородных связей в водных и некоторых органических растворах [25–28]. При этом, по мнению Staikos с соавторами [29], неионогенные полимеры, водные растворы которых характеризуются наличием НКТР, обладают повышенной способностью к комплексообразованию с поликарбоновыми кислотами из-за более эффективной стабилизации образующихся ИПК за счет гидрофобных взаимодействий.

Ранее была показана возможность комплексообразования гомо- и сополимеров ВЭЭГ и ВЭДЭГ с поликарбоновыми кислотами (ПМАК и ПАК) в воде и некоторых алифатических спиртах посредством формирования кооперативной системы водородных связей [30–34].

В данной работе нами было исследовано комплексообразование сополимеров ВЭДЭГ–ВБЭ различных составов с ПАК в водных растворах. На рис. 2 приведены кривые вискозиметрического и турбидиметрического титрования растворов ПАК растворами сополимеров при концентрации последних[2] c = 0.05 моль/л.

Видно, что с повышением содержания фрагментов ВБЭ в сополимерах образуются ИПК более компактной структуры, что обусловлено усилением гидрофобных взаимодействий. Экстремумы на кривых титрования указывают на состав поликомплексов ВЭДЭГ–ВБЭ/ПАК, равный 1 : 2.

Комплексы аналогичного состава образуются также в системах ПВЭДЭГ–ПАК и ПВЭДЭГ–ПМАК, что, вероятно, связано с наличием дополнительного эфирного кислорода в боковой группе ВЭДЭГ [20, 34].

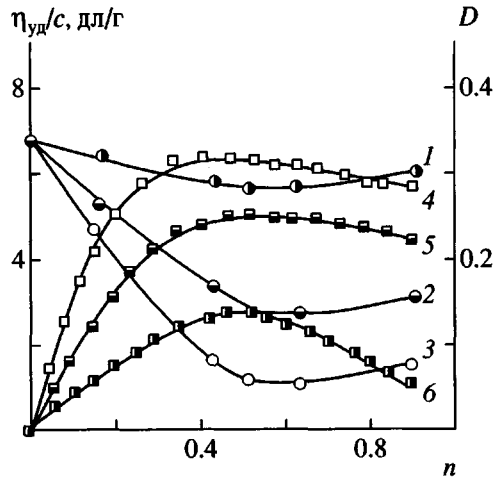


Рис. 2. Кривые вискозиметрического (*1–3*) и турбидиметрического (*4–6*) титрования растворов ПАК растворами сополимеров ВЭДЭГ–ВБЭ в воде. Состав сополимеров [ВЭДЭГ] : [ВБЭ] = 91 : 9 (*1*, *6*), 83 : 17 (*2*, *5*) и 74 : 26 мол. % (*3*, *4*); c = = 0.05 моль/л; pH 3.1; T = 25 ± 0.1°C; n = [сополимер]/[ПАК].

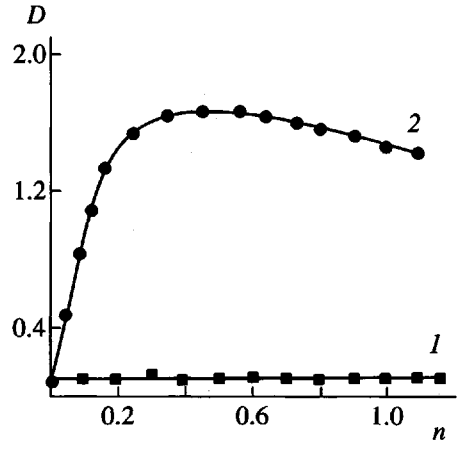


Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования растворов ПАК водными растворами сополимера ВЭДЭГ–ВБЭ состава 83 : 17 мол. %. c = = 0.01 моль/л; c_{NaCl} = 0 (*1*), 0.1 моль/л (*2*); pH 3.6; T = 25 ± 0.1°C; n = [сополимер]/[ПАК].

Следует отметить, что в области низких концентраций растворов полимеров (0.01 моль/л) комплексообразование не наблюдается (рис. 3). Однако при добавлении низкомолекулярной соли NaCl в раствор на турбидиметрической кривой появляется экстремум, свидетельствующий об образовании ИПК. Вероятно, введение низкомолекулярных неорганических солей в растворы полиме-

[2] Для сополимеров при расчете величины концентрации c использовалось условное среднее звено, вычисленное из данных по составу ВЭДЭГ–ВБЭ. Указанная величина c соответствует исходной концентрации полимерных реагентов до проведения титрования.

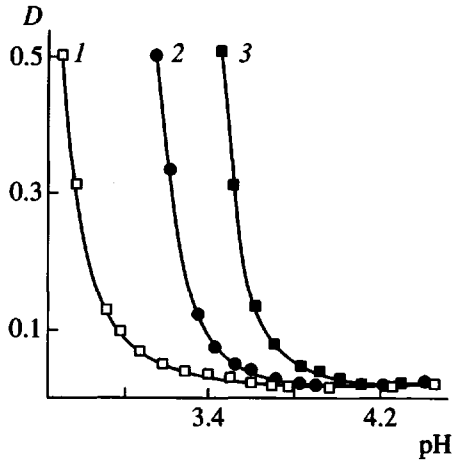


Рис. 4. Зависимости оптической плотности смесей ВЭДЭГ–ВБЭ с ПАК от pH; $c = 0.01$ моль/л. Состав сополимеров [ВЭДЭГ] : [ВБЭ] = 91 : 9 (*1*), 83 : 17 (*2*) и 74 : 26 мол. % (*3*); $T = 25 \pm 0.1$°C.

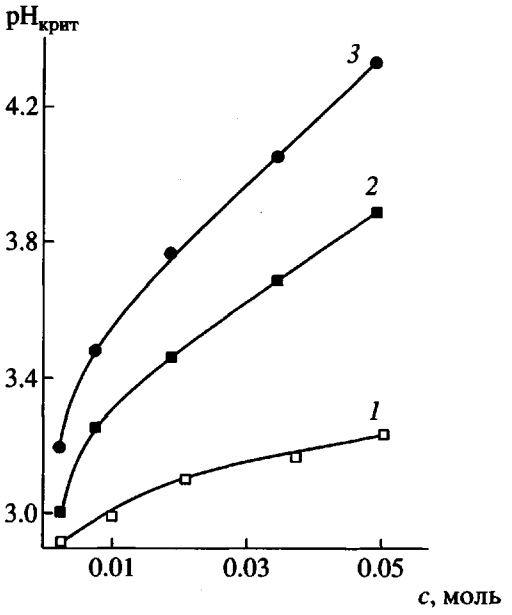


Рис. 5. Зависимость значений критических pH комплексообразования от концентрации растворов полимеров ВЭДЭГ–ВБЭ с ПАК; *1* – ПВЭДЭГ, *2*, *3* – ВЭДЭГ : ВБЭ = 91 : 9 (*2*), 74 : 26 мол. % (*3*); $T = 25 \pm 0.1$°C.

ров приводит к ухудшению термодинамического качества растворителя, что оказывает благоприятное влияние на процессы комплексообразования из-за ослабления взаимодействий полимер–растворитель [27, 28].

Известно, что образование ИПК в водных растворах наблюдается ниже определенных критических значений pH [27, 31–34]. При этом величина критического pH комплексообразования может рассматриваться в качестве количественного критерия способности системы неионогенный полимер – поликарбоновая кислота к образованию поликомплексов [31–34]. Системы, характеризующиеся большими значениями критических pH, обладают большей склонностью к образованию ИПК.

В настоящей работе нами определены значения критических pH комплексообразования в системах сополимер – ПАК (рис. 4). Видно, что введение звеньев ВБЭ в состав макромолекул ПВЭДЭГ сдвигает критические величины pH в область больших значений из-за усиления вклада гидрофобных взаимодействий в стабилизацию ИПК. Обработкой кривых зависимости оптической плотности от pH для различных систем сополимер – ПАК в широком интервале концентраций нами получены данные об их влиянии на значения критических pH. Зависимости критических величин pH комплексообразования от концентрации полимеров для различных систем приведены на рис. 5. Во всех случаях критические величины pH возрастают с повышением концентрации полимеров, что,

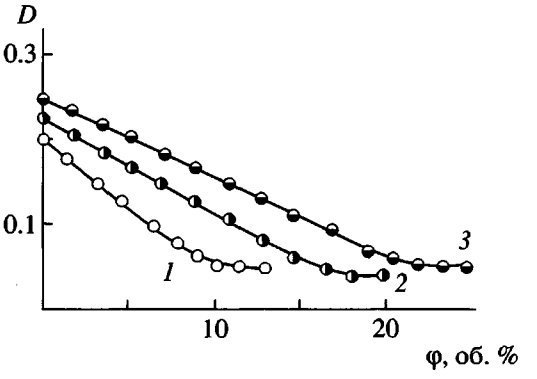


Рис. 6. Зависимость оптической плотности поликомплексов ВЭДЭГ–ВБЭ/ПАК от объемного содержания ДМФА в воде. $c = 0.01$ моль/л; ВЭДЭГ : ВБЭ = 91 : 9 (*1*), 83 : 17 (*2*) и 74 : 26 мол. % (*3*); $T = 25 \pm 0.1$°C.

очевидно, обусловлено частичным подавлением ионизации ПАК вследствие увеличения концентрации ионов H^+ в растворе.

Исследована устойчивость поликомплексов ВЭДЭГ–ВБЭ/ПАК в водных растворах к воздействию добавок ДМФА. Как видно из данных, представленных на рис. 6, стабильность поликомплексов существенным образом зависит от состава сополимеров и повышается с ростом содержания звеньев ВБЭ, которые вносят значи-

тельный вклад в стабилизацию ИПК из-за гидрофобных взаимодействий.

Полученные результаты подтверждают представления о том, что гидрофобные взаимодействия оказывают заметное влияние на гидродинамические и комплексообразующие свойства полимеров в водных растворах. При введении в состав макромолекул неионогенных полимеров звеньев гидрофобной природы происходит снижение значений НКТР водных растворов сополимеров и увеличение устойчивости ИПК, образующихся в реакциях с поликарбоновыми кислотами.

Авторы благодарят профессора С. Янковски (Институт органической химии, Технический университет г. Лодзь, Польша) за помощь в анализе состава сополимеров методом спектроскопии ЯМР ^{13}C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feil H., Bae Y.H., Feijen J., Kim S.W.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 10. P. 2496.
2. *Валуев Л.И., Зефирова О.Н., Обыденнова И.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 83.
3. *Пашкин И.И., Кирш Ю.Э., Зубов В.П., Анисимова Т.В., Кузькина И.Ф., Волошина Я.В., Крылов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 481.
4. *Попович С.Н., Чупов В.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2054.
5. *Min Y., Jianbo Z., Guilin J., Jianhua Q., Hongfei H.* // Radiat. Phys. Chem. 1998. V. 52. № 1–6. P. 261.
6. *Jones M.S.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 5. P. 795.
7. *Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д.* Межфазные слои полиэлектролитов (синтетические полимеры). Алма-Ата: Наука, 1987.
8. *Gargallo L., Dadic D., Martinez-Pina F.* // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 10–12. P. 1767.
9. *Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A.* // Polym. Int. 2000. V. 49. № 8. P. 867.
10. *Кленина О.В., Лебедева Л.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2053.
11. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
12. *Okano K., Takada M., Kurrita K., Furusaka M.* // Polymer. 1994. V. 35. № 11. P. 2284.
13. *Maeda H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 91.
14. *Shafer-Soenen H., Moerkerke R., Berghmans H., Koningsveld R., Dusek K., Solc K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 3. P. 410.
15. *Forder C., Patrickios C.S., Armes S.P., Billingham N.C.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5758.
16. *Horinaka J., Matsumura Y., Yamamoto M., Aoshima S., Kobayashi E.* // Polym. Bull. 1999. V. 42. № 1. P. 85.
17. *Mathias S., Canterberry J.B., South M.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1982. V. 20. P. 473.
18. *Aoshima S., Oda H., Kobayashi E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 2407.
19. *Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сеитов А.З.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 8. С. 636.
20. *Нуркеева З.С., Легкунец Р.Е., Ергожин Е.Е., Дауренбекова Г.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 649.
21. *Нуркеева З.С., Голубев В.Б., Мун Г.А., Шалтыкова Д.Б., Сигитов В.Б., Ергожин Е.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 874.
22. *Нуркеева З.С., Касаикин 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.
23. *Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Ermukhambetova B.B., Nam I.K.* // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 11. P. 855.
24. *Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E.* // Polym. Adv. Technol. 1999. V. 10. № 3. P. 151.
25. *Кабанов В.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
26. *Bekturov E.A., Bimendina L.A.* // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
27. *Tsuchida E., Abe K.* // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
28. *Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H.* // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 146. P. 121.
29. *Koussathana M., Lianos P., Staikos G.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7798.
30. *Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Ermukhambetova B.B., Akbauova A.T.* // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. № 7. P. 2203.
31. *Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 9. P. 2136.
32. *Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B.* // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 7. P. 381.
33. *Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Zotov A.A., Mangazbaeva R.A.* // Polymer. 2000. V. 41. № 21. P. 7647.
34. *Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziev A.D.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 6. P. 1233.

Effect of Hydrophobic Interactions on Complexing Behavior of Vinyl Ether Copolymers

G. A. Mun*, Z. S. Nurkeeva*, V. V. Khutoryanskiy*, V. A. Kan, A. D. Sergaziev*, and E. M. Shaikhutdinov****

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

***Kanysh Satpaev Kazakh National Technical University, ul. Satpaeva 22a, Almaty, 480013 Kazakhstan*

Abstract—The behavior of new water-soluble copolymers of diethylene glycol vinyl ether and vinyl butyl ether in aqueous solutions and their complexation with poly(acrylic acid) were studied. It was shown that the LCST, composition, and stability of the produced interpolymer complexes depend on the content of hydrophobic comonomer units in the copolymer. An increase in the hydrophobicity of the copolymer is favorable for the formation of more stable interpolymer complexes in aqueous solutions.