

УДК 541(64+49):547.42

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2001 г. 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 11.07.2000 г.

Принята в печать 28.09.2000 г.

Рассмотрены закономерности интерполимерных реакций с участием гомо- и сополимеров виниловых эфиров гликолов в растворах и на границе раздела гидрогель–раствор. Показано влияние природы полимеров и растворителей, pH и ионной силы раствора на процессы комплексообразования. Обсуждены способы получения и перспективы применения композиционных материалов на основе интерполимерных комплексов полимеров виниловых эфиров гликолов.

Интерполимерные реакции поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами в растворах на протяжении многих лет являются объектами пристального внимания исследователей. Это обусловлено тем, что продукты таких взаимодействий – интерполимерные комплексы (ИПК) представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений с ценными свойствами, существенно отличающимися от свойств исходных полимерных компонентов. К настоящему времени достаточно подробно изучены комплексы поликарбоновых кислот с ПЭО, ПЭГ, поливинилпирролидоном, полиакриламидом, ПВС и некоторыми другими водорастворимыми полимерами. Результаты исследований различных авторов, проводимые в течение более трех десятилетий, обобщены в ряде обзоров и монографий [1–7].

Новыми перспективными объектами для изучения интерполимерных реакций являются различные полимеры простых виниловых эфиров гликолов, полученные нами ранее путем γ-инициированной радикальной полимеризации [8, 9]. Методами спиновой ловушки, ИК- и КР-спектроскопии, светорассеяния и вискозиметрии установлен механизм формирования их структуры, изучены молекулярно-массовые и конформационные характеристики полимеров [9–13]. Новые полимеры, благодаря наличию в их структуре протоноакцепторных групп (гидроксильных и простых эфирных),

проявляют способность к образованию ИПК с поликарбоновыми кислотами, стабилизованными кооперативной системой водородных связей. В настоящей статье обобщены основные результаты по изучению комплексообразования с участием гомо- и сополимеров виниловых эфиров гликолов.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Взаимодействие гомополимеров виниловых эфиров этиленгликолов (ПВЭЭГ) и диэтиленгликоля (ПВЭДЭГ) с поликарбоновыми кислотами – полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) было исследовано методами вискозиметрии, спектротурбидиметрии, кондуктометрии и потенциометрии. В водных растворах в нейтральных и слабокислых средах (pH 4.5–7.0) комплексообразование происходит только в системе ПВЭДЭГ–ПМАК. При этом при титровании водного раствора ПМАК раствором ПВЭДЭГ наблюдается значительное снижение приведенной вязкости, что свидетельствует о формировании ИПК, имеющих, как известно, более компактную конформацию по сравнению с составляющими их полимерными компонентами [14, 15]. Для систем ПВЭЭГ–ПАК, ПВЭЭГ–ПМАК, ПВЭДЭГ–ПАК образование ИПК не обнаружено, а смешение растворов неионогенного полимера и поликарбоновой кислоты сопровождается увеличением приведенной

E-mail: khutor@nursat.kz (Нуркеева Зауреш Сагиевна).

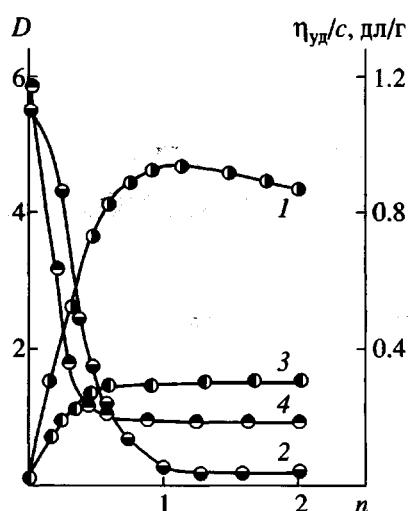


Рис. 1. Кривые турбидиметрического (1, 3) и вискозиметрического (2, 4) титрования бессолевого раствора поликислоты раствором сополимера ВЭЭГ–ВБЭ (78 : 23 мол. %). 1, 2 – ПМАК, 3, 4 – ПАК. Здесь и на рис. 3, 4, 6 концентрация полимеров 0.01 моль/л, $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $\lambda = 400$ нм, $n = [\text{сополимер}] : [\text{поликислота}]$.

вязкости из-за полиэлектролитного эффекта, вызванного простым разбавлением раствора поликислоты. Аналогичное возрастание приведенной вязкости наблюдается при разбавлении растворов ПАК и ПМАК водой. Возможно, что дополнительная стабилизация поликомплексов в случае системы ПВЭДЭГ–ПМАК достигается за счет гидрофобных взаимодействий. В связи с этим можно полагать, что введение гидрофобных фрагментов в структуру исходных полимерных реагентов может способствовать формированию более устойчивых ИПК. Такие полимеры с регулируемым в широких пределах гидрофобно-гидрофильным балансом макромолекул были получены нами методом γ -инициированной сополимеризации ВЭЭГ с винилбутиловым эфиром (ВБЭ). Установлено, что для их водных растворов характерно наличие НКТР, значение которой зависит от содержания гидрофобного компонента в составе сополимеров [16–19]. На рис. 1 представлены кривые вискозиметрического и турбидиметрического титрования водных растворов ПАК и ПМАК растворами сополимеров ВЭЭГ–ВБЭ, на которых отчетливо видны перегибы, характерные для процессов комплексообразования¹ [14, 15, 18, 20]. Положение изломов

на кривых вискозиметрического и турбидиметрического титрования свидетельствует об образовании ИПК следующих составов: ПАК : ВЭЭГ–ВБЭ = 2 : 1 и ПМАК : ВЭЭГ–ВБЭ = 1 : 1.

В работе [21] отмечается, что состав поликомплексов может зависеть от степени ионизации поликарбоновых кислот. Нами также установлено, что при уменьшении pH или увеличении концентрации растворов в системе ВЭЭГ–ВБЭ : ПАК наблюдается изменение состава ИПК от 2 : 1 к 1 : 1 [22]. При этом обнаружено, что количественное соотношение мономерных звеньев ВЭЭГ и ВБЭ в сополимерах практически не влияет на состав образующихся поликомплексов. В то же время из данных вискозиметрического титрования следует, что повышение содержания звеньев ВБЭ, сопровождается формированием в водных растворах ИПК более компактной структуры [15, 20, 23].

Введение гидрофобных звеньев ВБЭ в структуру макромолекул ПАК, по-видимому, также должно способствовать сдвигу равновесия интерполимерной реакции с ПВЭЭГ в сторону образования поликомплексов. Однако оказалось, что устойчивость данных ИПК, образующихся в нейтральных и слабокислых средах, значительно ниже по сравнению с комплексами (ВЭЭГ–ВБЭ)–ПАК [18, 20]. Очевидно это обусловлено тем, что для полимеров с НКТР (ВЭЭГ–ВБЭ) склонность к образованию ИПК выражена больше, что хорошо согласуется с результатами работы [24].

Образование поликомплексов установлено также в системе (ВЭЭГ–ВБЭ)–(ВБЭ–АК), при этом увеличение содержания ВБЭ в составе сополимеров способствует повышению устойчивости ИПК по отношению к температуре [23, 25]. Так, с ростом содержания ВБЭ в сополимерах ВЭЭГ–ВБЭ, частицы ИПК компактизуются. Температурная зависимость приведенной вязкости растворов ИПК характеризуется минимумом. Можно полагать, что с повышением температуры сначала происходит компактизация частиц поликомплексов, благодаря усилию гидрофобных взаимодействий, а затем разрывление ИПК из-за частичного разрушения водородных связей и увеличения вклада полиэлектролитного набухания. С ростом содержания ВБЭ в составе исходных сополимеров наблюдается сдвиг минимумов на кривых зависимости $\eta_{ud}/c - T$ в более высокотемпературную область.

Известно, что поликомплексы, стабилизированные водородными связями, предпочтительно образуются при переходе к более кислым средам, причем, как показано в работах [21, 26, 27], существуют некоторые критические величины pH, вы-

¹ Величину $n = [\text{полимер}] : [\text{поликислота}]$ определяли как отношение соответствующих мономерных звеньев, выраженных в моль/л. При этом для сополимеров при расчете величины концентрации ([сополимер]) использовано условное составное звено, вычисленное из данных по составу сополимеров ВЭЭГ–ВБЭ [14, 15].

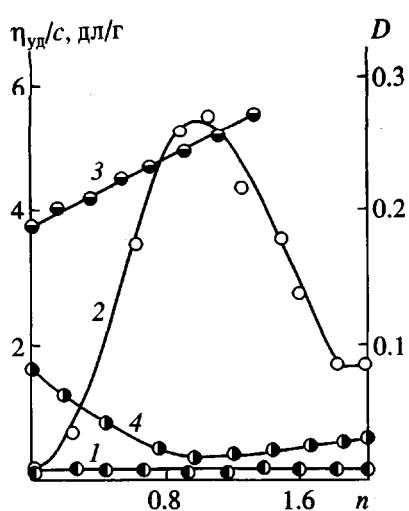


Рис. 2. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования 0.01 М раствора ПАК 0.01 М раствором ПВЭЭГ. pH 4.5 (1, 3), 2.6 (2, 4), $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$, $n = [\text{ПВЭЭГ}]/[\text{ПАК}]$.

шее которых образование ИПК не наблюдается. В соответствии с этим в системах ПВЭЭГ–ПАК, ПВЭЭГ–ПМАК и ПВЭДЭГ–ПАК, как отмечалось ранее [14, 15], в нейтральных и слабо кислых средах образования поликомплексов не происходит, однако переход к водным растворам с более кислым pH сопровождается формированием ИПК (рис. 2). Методом турбидиметрии нами были установлены критические значения pH для систем ПВЭЭГ–ПАК, ПВЭЭГ–ПМАК, ПВЭДЭГ–ПАК, ПВЭДЭГ–ПМАК. При этом, как видно из данных рис. 3, при достижении определенной величины

pH, соответствующей критическому значению, резко возрастает мутность среды, что свидетельствует о кооперативности процесса образования ИПК. Важно отметить, что природа как ионогенного, так и неионного полимера заметно влияет на критическую величину pH комплексообразования. Это позволяет использовать ее для оценки способности полимеров к комплексообразованию: большей комплексообразующей способности соответствует более высокое значение критического pH. При введении гидрофобных звеньев в состав полимеров величины критических pH сдвигаются в область более высоких значений [28–31], вероятно, из-за дополнительной стабилизации поликомплексов за счет гидрофобных взаимодействий (рис. 4).

При разбавлении водных растворов ИПК на основе полимеров виниловых эфиров гликолей наблюдается увеличение приведенной вязкости, что, возможно, связано с их разрушением. Для большинства исследованных систем в водных растворах обнаруживается наличие критической концентрации интерполимерной ассоциации, при достижении которой происходит комплексообразование [31]. Ниже этой концентрации при вискозиметрическом титровании водного раствора поликислоты водным раствором неионогенного полимера интерполимерное взаимодействие не обнаруживается, а имеет место полиэлектролитный эффект.

В таблице приведены исследованные нами системы в водных растворах, а также составы образующихся ИПК. Можно полагать, что комплексообразование с участием ПВЭЭГ и поликарбоновых кислот происходит следующим образом:

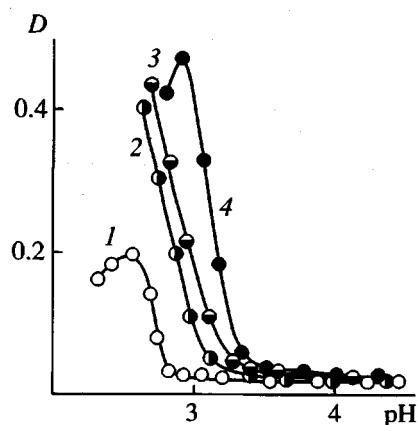


Рис. 3. Зависимость оптической плотности смесей растворов гомополимеров от pH среды. ПВЭЭГ : ПАК = 1 : 1 (1), ПВЭЭГ : ПМАК = 1 : 1 (2), ПВЭДЭГ : ПАК = 1 : 2 (3) и ПВЭДЭГ : ПМАК = 1 : 2 (4).

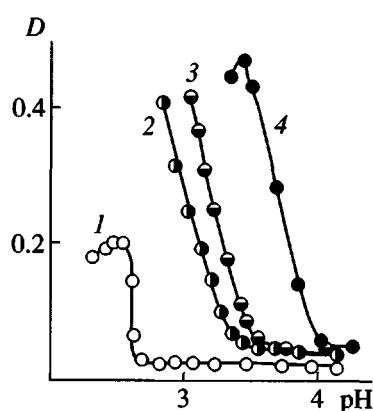


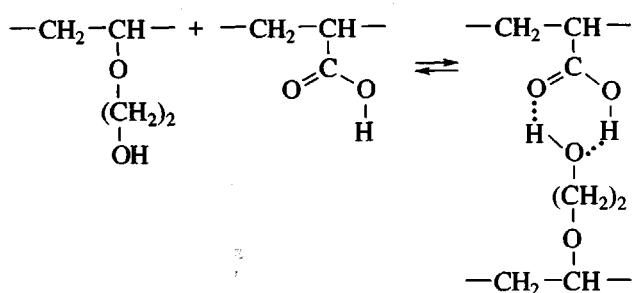
Рис. 4. Зависимость оптической плотности эквимольных смесей водных растворов гомополимера ПВЭЭГ (1) и сополимеров ВЭЭГ–ББ (2–4) с ПАК от pH среды. Состав сополимеров ВЭЭГ : ББ = 92 : 8 (2), 85 : 15 (3) и 78 : 22 мол. % (4).

Исследованные ИПК в водных растворах и их состав

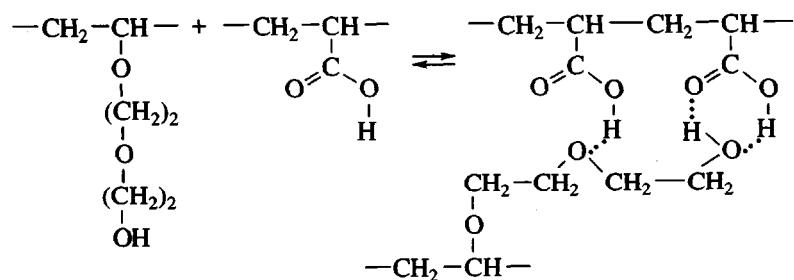
Протонодонорный полимер (сополимер)	Содержание групп COOH, мол. %	Протоноакцепторный полимер (сополимер)	Содержание гидроксильных групп, мол. %	Состав ИПК, [—COOH] : [—OH]
ПАК	100	ПВЭЭГ	100	1 : 1
—	100	ПВЭДЭГ	100	2 : 1
ПМАК	100	ПВЭЭГ	100	1 : 1
—	100	ПВЭДЭГ	100	2 : 1
ВБЭ-АК	87	ПВЭЭГ	100	1 : 1
—	87	ПВЭДЭГ	100	2 : 1
ВИБЭ*-АК	96	ПВЭЭГ	100	1 : 1
—	92	—	100	1 : 1
—	89	—	100	1 : 1
ПАК	100	ВЭЭГ-ВБЭ	94	2 : 1 (1 : 1)**
—	100	—	78	2 : 1 (1 : 1)**
—	100	—	72	2 : 1 (1 : 1)**
ПМАК	100	—	92	1 : 1
—	100	—	77	1 : 1
—	100	—	72	1 : 1
—	100	ВЭЭГ-ВИБЭ	95	1 : 1
ВБЭ-АК	87	ВЭЭГ-ВБЭ	83	1 : 1
—	87	—	81	1 : 1
—	87	—	78	1 : 1

* Винилизобутиловый эфир.

** Состав ИПК зависит от pH среды и концентрации исходных компонентов.



Как следует из схемы, мономерное звено ПВЭЭГ взаимодействует с одной карбоксильной группой ПАК. При взаимодействии поликарбоновых кислот с ПВЭДЭГ образующийся ИПК имеет другой состав (таблица), а именно: на одно звено ПВЭДЭГ приходятся две карбоксильные группы. Это, по-видимому, связано с наличием дополнительного простого эфирного кислорода, который также может участвовать в образовании водородной связи



Возможностью образования дополнительной водородной связи, очевидно, обусловлена более выраженная комплексообразующая способность ПВЭДЭГ по сравнению с ПВЭЭГ [14, 15, 30].

В литературе до настоящего времени не существует однозначного мнения относительно влияния ионной силы растворов на стабильность ИПК, сформированных посредством водородных связей. Авторы работ [32, 33] указывают на понижение стабильности ИПК с ростом концентрации низкомолекулярного электролита в водном растворе. В работах [34, 35], напротив, сообщается, что увеличение ионной силы благоприятствует комплексообразованию. Нами изучено влияние ионной силы на процесс комплексообразования в системе ПАК–ПВЭЭГ [36]. На рис. 5 приведены кривые турбидиметрического титрования раствора ПВЭЭГ раствором ПАК в присутствии низкомолекулярной соли NaCl (кривая 1) и без нее (кривая 2), откуда следует, что с увеличением ионной силы значительно возрастает мутность раствора и соответственно выход ИПК. При этом растворимость ИПК в воде в присутствии соли снижается, и частицы поликомплексов выделяются в отдельную фазу. В соответствии с представлениями авторов работы [37] это создает определенные затруднения для включения в состав частиц ИПК новых макромолекул ПАК, вследствие чего при эквимольном соотношении полимерных компонентов в реакционной смеси состав ИПК в указанных условиях заметно отличается от эквимольного. Этим же обусловлено наличие зависимости состава поликомплексов от порядка смешения реагентов [36, 37].

Кроме того, при увеличении ионной силы во всех случаях наблюдается сдвиг критических величин pH в область больших значений [36, 38], что указывает на благоприятное воздействие ионной силы на процесс комплексообразования (рис. 6). Природа низкомолекулярной соли также оказывает влияние на величину сдвига критических pH . По способности воздействовать на комплексообразование низкомолекулярные соли располагаются в последовательности $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$ [38], что коррелирует с изменением ионного радиуса катионов.

Таким образом, результаты исследования интерполимерных реакций с участием полимеров виниловых эфиров гликолов и поликарбоновых кислот показывают, что состав образующихся ИПК зависит от природы неионогенного компонента, а именно, полимеры винилового эфира этиленгликоля образуют стехиометрические комплексы, тогда как полимеры винилового эфира диэтиленгликоля связывают две карбоксильные группы за счет уча-

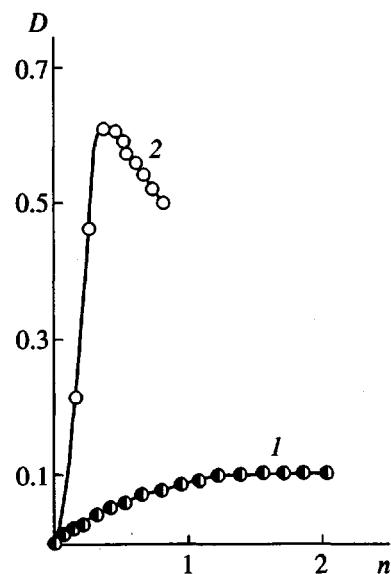


Рис. 5. Кривые турбидиметрического титрования раствора ПВЭЭГ раствором ПАК. $[\text{NaCl}] = 0$ (1) и 0.1 моль/л (2). $\text{pH} 2.6$, $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$, $n = [\text{ПАК}] : [\text{ПВЭЭГ}]$.

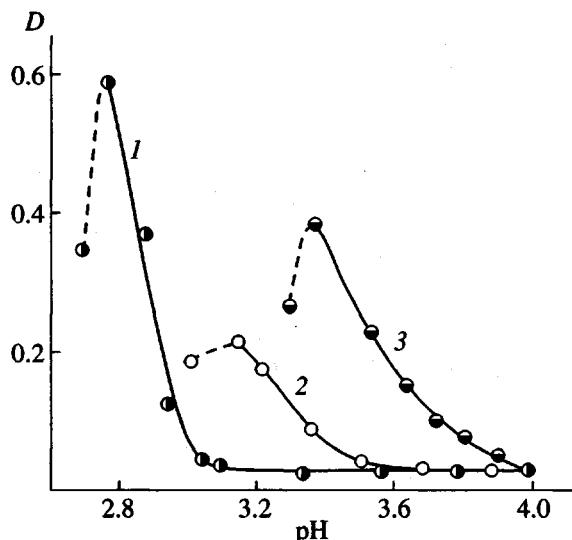


Рис. 6. Зависимость оптической плотности смеси ПВЭЭГ : ПАК = 1 : 2 от pH среды. $[\text{NaCl}] = 0$ (1), 0.1 (2) и 0.25 моль/л (3).

стия дополнительного атома кислорода простой эфирной связи. В соответствии с этим полимеры ВЭДЭГ отличаются большей комплексообразующей способностью по сравнению с полимерами ВЭЭГ. Снижение pH , увеличение концентрации, а также ионной силы раствора способствует стабилизации ИПК. С ростом гидрофобности взаимодействующих компонентов, т.е. при переходе от ПАК к ПМАК или при повышении содержа-

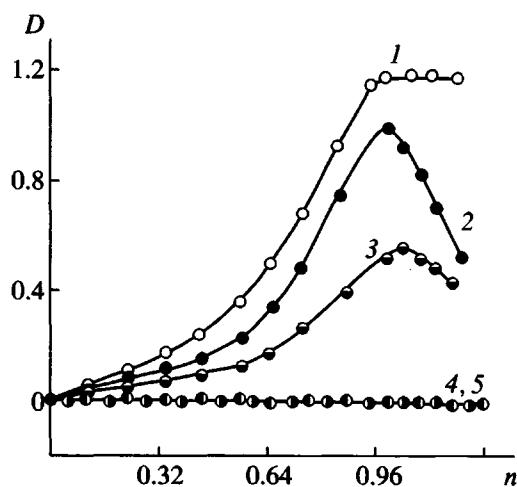


Рис. 7. Кривые турбидиметрического титрования раствора ПАК раствором ПВЭЭГ: 1 – изопропанол, 2 – изопропанол : этанол = 1 : 1, 3 – этанол, 4 – изопропанол–вода = 1 : 1, 5 – этанол : вода = 1 : 1. [ПАК] = [ПВЭЭГ] = 0.01 моль/л, $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $\lambda = 400$ нм, $n = [\text{ПВЭЭГ}] : [\text{ПАК}]$.

ния ВБЭ в составе сополимеров эффективность макромолекул в реакциях комплексообразования и устойчивость ИПК возрастают. Критическая величина pH комплексообразования может быть использована для оценки комплексообразующей способности макромолекул в системе поликарбоновая кислота–нейоногенный полимер. Системы, характеризующиеся большими значениями критических pH, обладают большей склонностью к образованию ИПК.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

В последние годы отмечается повышенный интерес исследователей к комплексообразованию в органических растворителях, поскольку переход от водных сред к органическим позволяет не только более тонко управлять интерполимерными взаимодействиями, но и вовлекать в процессы формирования ИПК новые полимерные пары, включая пары не растворимые в воде [7].

Нами изучено комплексообразование в системе ПАК–ПВЭЭГ в органических средах различной природы [37, 42]. На рис. 7 приведены кривые турбидиметрического титрования 0.01 М раствора ПВЭЭГ раствором ПАК в изопропаноле, этаноле, а также смесях этанол–изопропанол, этанол–вода, изопропанол–вода состава 1 : 1. Значительное увеличение мутности системы свидетельствует об образовании ИПК в этаноле, изопропаноле и их смеси, при этом состав образующегося комплекса также эквимолен. Величина мутности в изопро-

паноле превышает соответствующее значение для раствора в этаноле, следовательно, изопропанол является более благоприятным растворителем для комплексообразования. В то же время в смесях изопропанол–вода и этанол–вода состава 1 : 1 при смешении компонентов помутнение для данной системы не наблюдается, что указывает на отсутствие реакции комплексообразования. Известно [43], что в бинарных смесях селективных растворителей определенного состава дифильные макромолекулы могут принимать наиболее развернутую конформацию из-за усиления взаимодействий полимер–растворитель, обусловленного улучшением термодинамического качества растворителя за счет одновременной сольватации гидрофильных частей макромолекул водой, а гидрофобных – органическим растворителем. При этом, как правило, зависимость характеристической вязкости растворов дифильных полимеров от состава смешанного растворителя проходит через максимум. В этом случае контакты полимер–растворитель становятся предпочтительными по сравнению с межмакромолекулярными, и ИПК не образуются [6, 7].

В литературе имеются сведения о получении ИПК в метаноле, этаноле, ДМФА, ТГФ и некоторых других растворителях. По мнению авторов работы [5], ИПК в водных растворах проявляют более высокую устойчивость по сравнению с поликомплексами, образующимися в органических растворителях. Однако, как известно, в последних диссоциация карбоксильных групп подавлена, что должно, напротив, способствовать образованию водородных связей и соответственно стабилизации комплексов. В некоторых случаях уменьшение полярности растворителя, а также силы поликислоты способствует переходу от комплексов, образованных за счет электростатических взаимодействий, к ИПК, стабилизованным водородными связями [39–41].

Известно [7], что добавление некоторых протоакцепторных органических растворителей в водные растворы ИПК приводит к разрушению последних из-за конкуренции за водородные связи в системе полимер–полимер и полимер–растворитель. Концентрация добавленного растворителя, при которой происходит полное разрушение ИПК, может рассматриваться как критерий его стабильности. В работах [36, 42] нами проведено сравнительное изучение устойчивости комплексов ПВЭЭГ–ПАК, формируемых в воде (pH 2.6) и изопропаноле, к воздействию добавок ДМФА. Полученные при этом результаты указывают на большую стабильность ИПК, образующихся в органическом растворителе. Так, разрушение

комплекса в водном растворе происходит при содержании ДМФА около 5–7 об. %, тогда как для комплексов в изопропаноле эта величина достигает 10–12 об. %.

В работе [29] исследовано комплексообразование в системе (ВЭЭГ–ВБЭ)–ПАК в изопропаноле. Обнаружено, что стабильность комплексов значительно снижается с ростом содержания ВБЭ в сополимере, тогда как в водных растворах для данной системы наблюдается обратная зависимость. Если в водных растворах звенья ВБЭ вносят свой вклад в стабилизацию ИПК за счет гидрофобных взаимодействий, то в органических средах они нарушают комплементарность макромолекул и усиливают взаимодействия полимер–растворитель, тем самым неблагоприятно влияя на комплексообразование. Гомополимер ПВБЭ не образует комплексов с ПАК в изопропаноле, т.е. с ростом содержания ВБЭ в сополимерах уменьшается число активных групп ВЭЭГ, что также способствует дестабилизации ИПК.

Методами вискозиметрии и турбидиметриями изучены интерполимерные реакции сополимеров ВБЭ–АК и ВЭЭГ–ВБЭ в этаноле, изопропаноле, *n*-бутаноле, *n*-гексаноле и ДМФА [44, 45]. При этом установлено образование ИПК в *n*-бутаноле и *n*-гексаноле, тогда как в этаноле, изопропаноле и ДМФА обнаружить последние не удалось. Добавление этанола, изопропанола и ДМФА к раствору поликомплексов в *n*-бутаноле приводит к разрушению ИПК.

Изучение влияния состава сополимеров ВБЭ–АК (20 : 80, 25 : 75, 45 : 55 мол. %) на процесс комплексообразования показывает, что образование ИПК имеет место лишь для сополимеров с содержанием ВБЭ не более 20 мол. % [44, 45]. Аналогичная закономерность наблюдается и для систем (ВЭЭГ–ВБЭ)–ПАК [29]. По-видимому, это связано с тем, что с ростом количества звеньев ВБЭ уменьшается содержание активных карбоксильных групп, образующих водородные связи. В работе [46] отмечается, что в подобных системах возможно существование определенной критической концентрации "активного" компонента в полимерной цепи, ниже которой комплексообразование не происходит.

Из полученных данных следует, что природа растворителя существенно сказывается на комплексообразовании полимеров виниловых эфиров гликолей. Возможность образования ИПК в различных растворителях определяется не только конкуренцией за водородные связи [5–7], но и зависит от термодинамического качества растворителя [42, 44, 45], ухудшение которого, по-видимому,

способствует комплексообразованию. В связи с этим для каждой конкретной системы существуют растворители, благоприятствующие комплексообразованию, и растворители, в которых комплексообразование не происходит. Кроме того, переход от водных к органическим средам в зависимости от природы взаимодействующих полимеров может сопровождаться как увеличением стабильности образующихся поликомплексов, так и ее снижением. Если роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации ИПК в водных растворах достаточно велика, то устойчивость комплексов в органических средах будет ниже, чем в водных. В то же время существуют системы (например, ПВЭЭГ–ПАК и ПВЭДЭГ–ПАК), характеризующиеся большей устойчивостью в органических растворителях, чем в воде, для которых вклад гидрофобной компоненты в стабилизацию поликомплексов в водных растворах незначителен [36, 42].

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ГИДРОГЕЛЬ–РАСТВОР ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА

Известно, что набухающее поведение и свойства полимерных сеток определяются состоянием двойного электрического слоя на границе раздела гидрогель–раствор [47], которое существенно зависит от температуры [48], pH и ионной силы раствора [49], воздействия электрического поля [50] и некоторых других факторов. Одним из способов воздействия на поверхность гидрогелей является их комплексообразование с неионогенными линейными полимерами за счет образования кооперативной системы водородных связей [51, 52]. Необходимо отметить, что при этом процесс взаимодействия линейных полимеров с гидрогелями может сопровождаться как контракцией [53–55], так и увеличением объема сетки [51, 56].

Перенос образца равновесно набухшего гидрогеля сополимера ВИБЭ–АК (11 : 89 мол. %) в разбавленный раствор ПВЭЭГ (0.1 M) приводит к существенному изменению его объема, что, вероятно, обусловлено комплексообразованием. Однако, в отличие от поведения сеток ПМАК в разбавленных растворах ПЭГ [53–55], взаимодействие гидрогеля ВИБЭ–АК сопровождается не контракцией, а его заметным набуханием (рис. 8а). Такое же увеличение объема наблюдается и в случае гидрогеля ВИБЭ–АК, обогащенного ВИБЭ (18 : 82 мол. %). Ранее аналогичное явление было также обнаружено при исследовании взаимодействия сшитой ПАК с линейным ПВС [51] и интерпретировано с позиций изменения электростатических свойств двойного электрического слоя, образующегося на

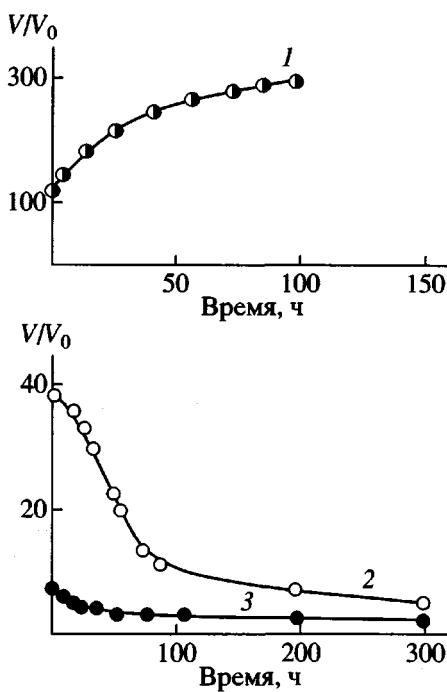


Рис. 8. Кинетика изменения параметров набухания гидрогеля ВИБЭ : АК (11 : 89 мол. %) в 0.1 М растворе ПВЭЭГ (V и V_0 – объем равновесно набухшего и синтезированного геля соответственно). pH 5.5 (1), 4.5 (2) и 2.5 (3); $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

границе гидрогель–раствор, которые во многом определяют равновесную степень набухания полиэлектролитной сетки в целом. При этом случай дополнительного набухания гидрогеля, по мнению авторов работы [51], может иметь место при возрастании плотности зарядов в приповерхностном слое, обусловленном комплексообразованием. Наблюдаемое нами в эксперименте набухание гидрогелей ВИБЭ–АК в разбавленном растворе ПВЭЭГ, по всей вероятности, также связано с образованием ИПК в приповерхностном слое гидрогеля [28].

Увеличение концентрации ПВЭЭГ в растворе снижает величину дополнительного набухания, и при определенной его концентрации объем образца гидрогеля в процессе интерполимерной реакции не изменяется. Дальнейшее повышение содержания ПВЭЭГ в растворе приводит к контракции сетки [57].

При понижении pH среды процесс комплексообразования между сшитым сополимером ВИБЭ–АК и ПВЭЭГ сопровождается не увеличением объема, а его заметной контракцией (рис. 8б). Это, видимо, обусловлено тем, что уменьшение pH не только подавляет диссоциацию групп COOH и плотность зарядов в приповерхностном слое, но и усиливает способность сетки ВИБЭ–АК к комплексообразо-

ванию с линейным ПВЭЭГ. В свою очередь, комплексообразование, как известно [58], 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 [28].

Следует отметить, что взаимодействие гидрогелей ВИБЭ–АК с линейным ПВЭЭГ существенно влияет на термочувствительность гидрогеля. Причем, в зависимости от степени связывания, возможно существенное изменение поведения гидрогеля с изменением температуры [28, 59].

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ

В практическом отношении полимерные комплексы, стабилизированные водородными связями, представляют значительный интерес. Термообработка образцов ИПК, как правило, сопровождается рядом межмолекулярных реакций дегидратации, дегидроциклизации и другими. Продуктами последних могут быть полимеры лестничного строения, которые находят применение как материалы медицинского назначения [60], искусственные аналоги естественных мышечных систем [61], полимерные мембранны [60–63] и т. д.

Поликомплексы поливиниловых эфиров гликолей с поликарбоновыми кислотами образуют прозрачные, гибкие и достаточно прочные пленки, термообработка которых в интервале 80–100°C приводит к образованию не растворимых, но набухающих в воде и полярных органических растворителях полимеров [23, 64–67]. ИК-спектроскопически показано, что сшивание ИПК происходит за счет образования межмолекулярных сложноэфирных и простых эфирных связей.

Набухание пленок зависит от условий термообработки (температуры и продолжительности), состава ИПК, природы растворителя, pH и ионной силы раствора. Увеличение продолжительности термообработки и температуры приводит к уменьшению равновесной степени набухания сшитых пленок ИПК в воде (рис. 9). При введении звеньев ВБЭ в состав сополимеров удается в широком интервале регулировать их набухающее поведение в воде и этаноле. В бинарных смесях (этанол–вода, этанол–бензол, диоксан–вода) пленки ИПК ведут себя подобно дифильным макромолекулам в смесях селективных растворителей (рис. 10) [43], т. е. зависимость их равновесно-

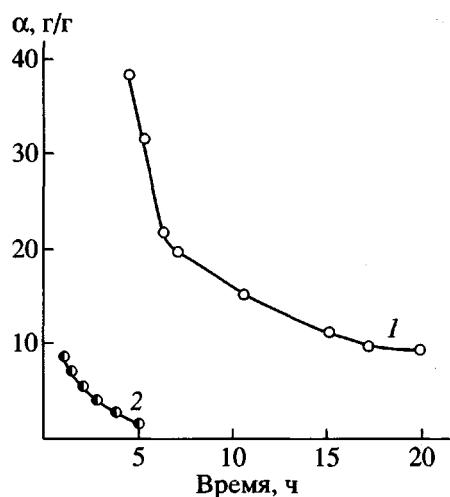


Рис. 9. Зависимость равновесной степени набухания сшитых пленок на основе поликомплексов ВБЭ-АК (17 : 83 мол. %)-ПВЭЭГ от продолжительности термообработки при 80 (1) и 100°C (2).

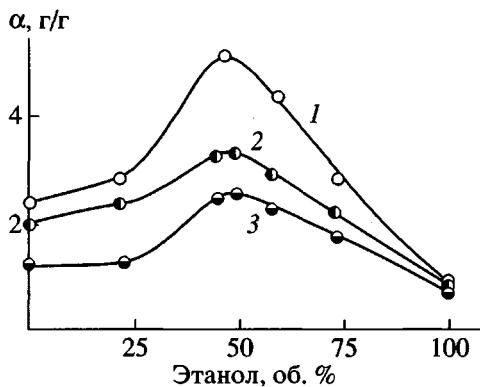


Рис. 10. Зависимость равновесной степени набухания пленок ПАК-ПВЭЭГ от состава бинарной смеси вода-этанол. Температура термообработки 100°C. Продолжительность 2 (1), 3 (2) и 6 ч (3).

го набухания от состава среды проходит через максимум.

Полученные пленки могут быть рекомендованы в качестве мембран различного назначения. Для увеличения их прочности была разработана методика получения композиционных двухслойных мембран на основе ИПК и микропористых капроновых подложек, используемых для ультрафильтрации водных растворов [65]. Их термообработка приводит к получению высокопрочных мембран, которые могут с успехом применяться для решения различных разделительных задач. Показана также возможность сшивания ИПК путем γ -облучения [68, 69], образующиеся при этом сшитые

пленки приобретают ряд преимуществ (повышенная гибкость, механическая прочность и т.п.).

Таким образом, ИПК на основе полимеров виниловых эфиров гликолей представляют значительный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Их дальнейшее исследование может способствовать развитию теоретических представлений в области интерполимерных взаимодействий поликарбоновых кислот с неионогенными протоноакцепторными полимерами. Кроме того, такие поликомплексы могут быть перспективны для применения в качестве структурообразователей почв, пенообразователей, флокулянтов, материалов биомедицинского назначения и селективных мембранных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanov V.A. // Macromol. Chem. Plenary and Main Lect. Int. Symp. Macromol. Helsinki, 1972. V. 8. S. 121.
2. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977.
3. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
4. Dubin P., Bock J., Davis R., Shultz D.N., Thies C. Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
5. Bekturov E.A., Bimendina L.A. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
6. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
7. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 146. P. 121.
8. Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сеитов А.З., Сайкиева С.Х. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 932.
9. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Golubev V.B. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 5. S. 1117.
10. 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.
11. Нуркеева З.С., Легкунец Р.Е., Ергожин Е.Е., Дауренбекова Г.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 649.
12. Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М. // Вестн. КазГУ. Сер. хим. 1998. № 12 (4). С. 25.
13. 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.
14. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Khamzamulina R.E., Bekturov E.A., Mun G.A. // Докл. НАН Республики Казахстан. 1994. № 2. С. 49.

15. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Er-mukhambetova B.B., Akbauova A.T. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 2203.
16. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Er-mukhambetova B.B., Nam I.K. // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. P. 855.
17. Нуркеева З.С., Мун Г.А., Ермухамбетова Б.Б., Нам И.К., Найденова Н.А. // Вестн. КазГУ. Сер. хим. 1995. № 2. С. 140.
18. Ермухамбетова Б.Б. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алматы: КазГУ, 1998.
19. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E // Polym. Adv. Technol. 1999. V. 10. P. 151.
20. Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е., Мун Г.А., Акбайова А.Т., Ермухамбетова Б.Б. // Вестн. КазГУ. Сер. хим. 1995. № 2. С. 140.
21. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 7. P. 1505.
22. Хуторянский В.В., Джусупбекова А.Б., Кудайбергенов С.Е. // Вестн. КазГУ. Сер. экология. 1998. № 4. С. 132.
23. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Gazizov A.D. // Polym. Adv. Technol. 2000. V. 11. P. 15.
24. Koussathana M., Lianos P., Staikos G. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7798.
25. Хуторянский В.В., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е. // Вестн. КазГУ. Сер. хим. 1997. № 7. С. 119.
26. Хуторянский В.В., Мун Г.А., Мангазбаева Р.А., Нуркеева З.С. // Вестн. КазГУ. Сер. хим. 1998. Т. 12. № 4. С. 133.
27. Хуторянский В.В., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е. // Вестн. КазГУ. Сер. хим. 1998. Т. 10. № 2. С. 64.
28. Мун Г.А., Хуторянский В.В., Нам И.К., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1403.
29. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Bitekeneva A.B. // Macromol. Rapid Commun. 2000. № 7. P. 381.
30. Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S. // Proc. 5 Int. Symp. of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites. Almaty, 1999. P. 105.
31. Хуторянский В.В., Мун Г.А., Битекенова А.Б., Нуркеева З.С. // Вестн. КазГУ (в печати).
32. Бельникович Н.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1691.
33. Будтова Т.В., Бельникович Н.Г., Беляев В.М., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 520.
34. Iliopoulos I., Audebert R. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. № 2. P. 171.
35. Staikos G., Tsitsilianis C. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 867.
36. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. P. 2136.
37. Родин В.В., Харенко А.В., Кеменова В.А. // Колл. ид. журн. 1996. Т. 58. № 5. С. 659.
38. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziev A.D. // Eur. Polym. J. (in press).
39. Zhou X., Goh S.H., Lee S.Y., Tan K.L. // Polymer. 1998. V. 39. № 16. P. 3631.
40. Luo X., Goh S.H., Lee S.Y., Tan K.L. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 10. P. 3251.
41. Luo X., Goh S.H., Lee S.Y. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 2. P. 399.
42. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Zотов А.А., Mangazbaeva R.A. // Polymer. 2000. V. 41. № 21. P. 7647.
43. Бектуров Е.А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975.
44. Кудайбергенов С.Е., Нуркеева З.С., Мун Г.А., Хуторянский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1541.
45. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskii V.V., Kudaibergenov S.E. // Abstrs 2 Int. Symp. on Polyelectrolytes "Polyelectrolytes'98". Inuyama, Japan, 1998. 1P4-20. P. 16.
46. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. // Вестн. АН КазССР. 1989. № 10. С. 43.
47. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 147.
48. 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.
49. Нам И.К. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алматы: КазГУ, 1998.
50. Сулейменов И.Э., Сагитов В.Б., Салина А.А., Кудайбергенов С.Е., Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 478.
51. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35. № 1. С. 93.
52. Nam I.K., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Nurkeeva Z.S., Kan V.A., Shaikhutdinov E.M. // Proc. 5 Int. Symp. of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites. Almaty, 1999. P. 57.
53. Osada Y. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 82. P. 3.

54. Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 5.
55. Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 7. С. 72.
56. Карабынц Н.С., Филиппова О.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1386.
57. Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Nam I.K., Kurbanova G. // Abstrs Int. Microsymp. "Colloids and Surfaces". Almaty, 1998. P. 48.
58. Барановский В.Ю., Георгиев Г.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 486.
59. Нам И.К., Никулина Е.В., Хуторянская О.В., Газизов А.Д. // Матер. междунар. науч-практич. конф. "Вклад корейцев в науку и технику Казахстана". Алматы, 1997. С. 197.
60. Bell C.L., Peppas N.A. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 122. P. 125.
61. Чигирь А.Н., Акимова А.Я. // Тез. докл. IV Всесоюз. науч. симп. "Синтетические полимеры медицинского назначения". Дзержинск, 1979. С. 210.
62. Хамзамулина Р.Э., Бектуров Е.А. // Сб. тр. Ин-та хим. наук. Алма-Ата, 1991. Т. 75. С. 131.
63. Rhim J.-W., Sohn M.-Y., Lee K.-H. // Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. P. 1217.
64. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е., Хуторянский В.В., Каржаубаева Р.Г. // Вестн. КазГУ. Сер. хим. 1996. № 5/6. С. 200.
65. Мун Г.А., Кудайбергенов С.Е., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Газизов А.Д. // Сб. докл. междунар. конф. "Состояние и перспективы производства органических материалов на базе сырьевых ресурсов Центрального Казахстана." Караганда, 1997. С. 175.
66. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskii V.V., Gazizov A.D. // Abstrs 4 Int. Symp. "Polymers for Adv. Technologies". Leipzig, Germany, 1997. P. V. 6.
67. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Sigitov V.B., Nam I.K., Kan V.A., Khutoryanskii V.V. // Proc. Korea-Russia Conf. on Advance Science and Technologies. ICAST'98. Korea, 1998. P. 473.
68. Khutoryanskii V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Kudaibergenov S.E. // Abstrs of 9 "Tihany" Symp. on Radiation Chem. Hungary, 1998. P. 26.
69. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. // Proc. 5 Int. Symp. of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites. Almaty, 1999. P. 240.

Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials

Z. S. Nurkeeva, G. A. Mun, and V. V. Khutoryanskiy

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

Abstract—Interpolymer reactions involving homo- and copolymers of vinyl ethers of glycols in solutions and at the hydrogel-solution interface were studied. The effects of the nature of polymers and solvents, as well as pH and ionic strength of solutions, on the complexation processes were determined. Methods of preparing composite materials based on interpolymer complexes of poly(glycol vinyl ethers) and prospects for their use are discussed.