

УДК 541.49:542.928

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. М. ПАНИСОВ, Н. А. НЕКРАСОВА, В. Д. ПАУТОВ,  
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

**КООПЕРАТИВНАЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНАЯ  
РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ  
КИСЛОТА — КОМПЛЕКС ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ**

Зависимость прочности кооперативных полимер-полимерных комплексов от химического строения макромолекулярных компонентов должна обуславливать способность макромолекулы вступать в кооперативные реакции замещения:



Здесь  $P_2$  и  $P_3$  — макромолекулы, химически и структурно комплементарные макромолекуле  $P_1$ . Принципиальная возможность протекания такого рода реакций показана в <sup>(1)</sup>, где были исследованы реакции замещения относительно коротких цепей — «олигомеров»  $P_2$ , олигомерами другого химического строения  $P_3$ , а макромолекулы  $P_1$  («матрицы») характеризовались высокой степенью полимеризации.

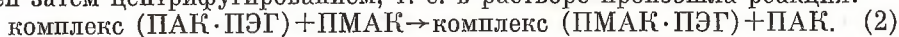
В данной работе изучена реакция типа (1) в системе, где  $P_2$  и  $P_3$  — макромолекулы высоких степеней полимеризации, т. е. исследована возможность перехода олигомера  $P_1$  с одной матрицы —  $P_2$  на другую —  $P_3$ . Кроме того, предпринята попытка полимеризации мономера на «блокированной» матрице, т. е. на макромолекуле, предварительно связанной в кооперативный комплекс с другой полимерной цепью.

Реакцию замещения изучали в системе: комплекс полиакриловой кислоты (ПАК) с полиэтиленгликолем (ПЭГ) — полиметакриловая кислота (ПМАК). Выбор этой системы обусловлен тем, что, по данным работы <sup>(2)</sup>, ПМАК в водной среде образует более прочный комплекс с ПЭГ, чем ПАК.

Состав комплексов (ПАК·ПЭГ) и (ПМАК·ПЭГ) в воде отвечает отношению [поликислота]:[ПЭГ]=1:1 в расчете на осново-моль <sup>(2-4)</sup>. При концентрации компонентов комплекса в растворе порядка  $10^{-2}$  осново-мол/л, в отсутствие низкомолекулярных солей, эти комплексы растворимы.

Комплекс (ПАК·ПЭГ) образуется сразу же после смешения водных растворов ПАК и ПЭГ <sup>(2)</sup>. Реакцию между комплексом (ПАК·ПЭГ) и ПМАК проводили, добавляя раствор ПМАК к раствору этого комплекса так, чтобы соотношение [ПМАК]:[ПАК]:[ПЭГ] было равным 1:1:1 (концентрация каждого компонента  $1,14 \cdot 10^{-2}$  осново-мол/л, молекулярные веса ПЭГ 15 000, ПАК 70 000, ПМАК 180 000). В этом случае половина от суммарного количества поликислоты должна быть связана в комплекс, а половина находиться в несвязанном состоянии. Комплекс поликислоты с ПЭГ отделяли центрифугированием (для коагуляции комплекса достаточно добавить 1 каплю насыщенного раствора NaCl к 200 мл раствора), а оставшуюся в растворе поликислоту диализовали и сушили лиофильно. И.к. спектры и спектры я.м.р. этой поликислоты оказались идентичными спектрам исходной ПАК. В ее спектре я.м.р. отсутствует полоса при 1,25 м.д., характерная для  $\text{CH}_3$ -групп ПМАК <sup>(5)</sup>. Это значит, что вся ПМАК, введенная в раствор, образовала комплекс с ПЭГ, который был от-

делен затем центрифугированием, т. е. в растворе произошла реакция:



К такому же выводу приводит исследование реакции (2) методом поляризованной люминесценции; преимущество метода состоит в том, что он позволяет следить за ходом реакции (2) непосредственно в растворе, без выделения продуктов реакции. Образование комплексов поликислот с ПЭГ сопровождается значительным уменьшением внутримолекулярной подвижности макромолекулярных компонентов (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>); это видно также из данных по зависимости деполаризации люминесценции  $1/P$ , ПАК, помеченной

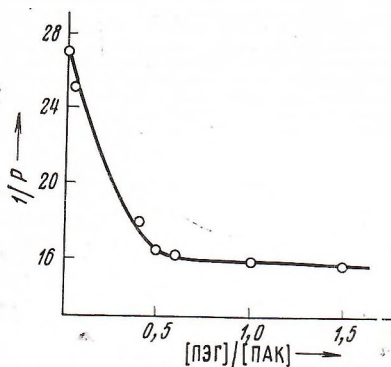


Рис. 1

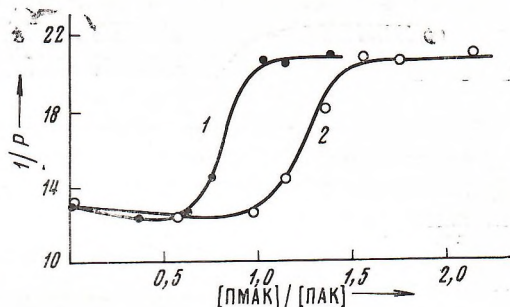


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость деполаризации люминесценции ПАК л.м. от соотношения  $[\text{ПЭГ}] : [\text{ПАК л.м.}]$  в растворе при постоянной концентрации ПАК л.м. (0,05 г/дл, 25°). Молекулярные веса (здесь и на рис. 2): ПАК л.м. и ПМАК 120 000, ПЭГ 20 000

Рис. 2. Зависимость деполаризации люминесценции ПАК л.м. от соотношения  $[\text{ПМАК}] : [\text{ПАК л.м.}]$  при постоянной концентрации ПАК л.м. (0,1 г/дл, 25°. 1 — смесь растворов ПМАК и комплекса (ПАК л.м.·ПЭГ);  $[\text{ПЭГ}] : [\text{ПАК л.м.}] = 1 : 1$ ; 2 — то же, но раствор комплекса содержит избыток ПЭГ,  $[\text{ПЭГ}] : [\text{ПАК л.м.}] = 1,5 : 1$

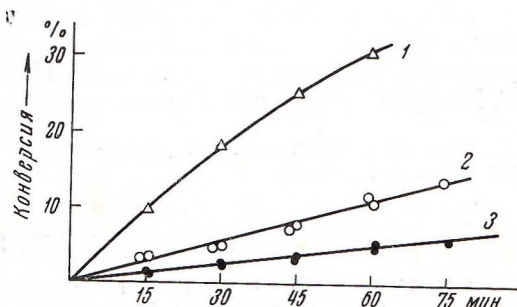
люминесцирующей антрилацилуксиметановой меткой\* (ПАК л.м.), от концентрации ПЭГ (рис. 1). Из рис. 1 видно, кроме того, что величина  $1/P$  достигает предельного значения, характерного для комплекса (ПАК л.м.·ПЭГ) не при соотношении  $[\text{ПЭГ}] : [\text{ПАК л.м.}] = 1 : 1$ , а при 0,5:1. По-видимому, из-за существенной гидрофобизации участков матрицы-ПАК, замкомплексованных с цепочками олигомера-ПЭГ, сильное сворачивание и потеря внутримолекулярной подвижности макромолекул ПАК происходит, когда они еще только наполовину заполнены олигомером. Дальнейшее повышение концентрации олигомера приводит к увеличению степени заполнения матриц олигомером, вплоть до достижения стехиометрического соотношения компонентов в комплексе, но уже слабо влияет на степень свертутости матрицы и, соответственно, на величину  $1/P$ , характеризующую внутримолекулярную подвижность. Разумеется, такая ситуация может иметь место только в случае, если при средних степенях заполнения матриц олигомером, меньших единицы, олигомер-ПЭГ распределен между матрицами-ПАК более или менее равномерно, а не по принципу все или ничего, как это имеет место в системе ПМАК — ПЭГ (<sup>8</sup>). Добавление ПМАК к комплексу (ПАК л.м.·ПЭГ) приводит к появлению свободной ПАК л.м. в растворе, что следует из увеличения деполаризации люминесценции  $1/P$  с ростом концентрации ПМАК (рис. 2). При достижении соотношения  $[\text{ПМАК}] : [\text{ПЭГ}] = 1 : 1$ , когда ПМАК оказывается достаточно, чтобы связать весь ПЭГ в комплекс, величина  $1/P$  достигает предельного значения, характерного для свободной ПАК л.м., т. е. вся ПАК л.м. вытесня-

\* ПАК л.м. содержала одну л.м. на 1000 звеньев ПАК.

ется в раствор (рис. 2, 1, эта кривая имеет S-образный характер потому, что при относительно малом содержании ПМАК цепочек полиэтиленгликоля, оставшихся связанными с ПАК, еще хватает для удержания последних в свернутом состоянии). Если в растворе находится избыток ПЭГ, не связанный в комплекс с ПАК (например,  $[\text{ПЭГ}]:[\text{ПАК}]=1,5:1$ ), то кривая зависимости  $1/P$  от отношения  $[\text{ПМАК}]:[\text{ПАК}]$  сдвигается по оси абсцисс вправо ровно на величину, соответствующую избытку ПЭГ (рис. 2, 2). Это значит, что сначала ПМАК реагирует с этим избыточным ПЭГ, а затем уже протекает реакция (2).

Поскольку реакция (2) эндотермична (энтальпия образования комплексов  $(\text{ПАК} \cdot \text{ПЭГ})$  и  $(\text{ПМАК} \cdot \text{ПЭГ})$  в воде равна соответственно  $+0,13 \pm 0,04$

Рис. 3. Зависимость конверсии мономера от времени при полимеризации МАК ( $50^\circ$ ). 1 — без полимерных добавок, 2 — в присутствии комплекса  $(\text{ПАК} \cdot \text{ПЭГ})$ , 3 — в присутствии ПЭГ.  $[\text{МАК}] = 3,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 3,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $[\text{ПЭГ}] = 3,5 \cdot 10^{-2}$  мол/л (2, 3),  $[\text{ПАК}] = 3,5 \cdot 10^{-2}$  мол/л (2). Молекулярный вес ПЭГ 40 000, ПАК 120 000



и  $+0,30 \pm 0,04$  ккал/осново-моль<sup>(9)</sup>, т. е. в процессе реакции (2) энтальпия возрастает примерно на  $0,15 \pm 0,2$  ккал/осново-моль), вытеснение ПАК из комплекса полиметакриловой кислотой должно сопровождаться повышением энтропии системы. Как показано в (2, 9), при образовании кооперативных комплексов из поликислот и ПЭГ в воде определяющую роль играют гидрофобные взаимодействия, т. е. повышение энтропии растворителя — воды (сама по себе ассоциация макромолекул должна сопровождаться понижением энтропии). Поэтому логично связать более высокую устойчивость в воде комплекса  $(\text{ПМАК} \cdot \text{ПЭГ})$  в сравнении с комплексом  $(\text{ПАК} \cdot \text{ПЭГ})$  (и, следовательно, способность ПМАК участвовать в реакции (2)), с наличием в ПМАК  $\text{CH}_3$ -групп, которые способствуют большей стабилизации комплекса за счет гидрофобных взаимодействий. Частично повышение энтропии в реакции (2) может быть обусловлено также тем, что достаточно жесткие макромолекулы ПМАК в растворе замещаются на более гибкие цепи ПАК (в отличие от последней, ПМАК в воде характеризуется специфической конформацией «шпилек»<sup>(10, 11)</sup>); разницей в конформационной составляющей энтропии комплексов этих поликислот с ПЭГ можно пренебречь, так как частицы этих комплексов весьма жестки и компактны<sup>(2)</sup>.

Во всех экспериментах время выдерживания смесей комплекс  $(\text{ПАК} \cdot \text{ПЭГ}) + \text{ПМАК}$  не влияло на конечный результат, т. е. кооперативная реакция (2) заканчивается за короткое время.

О высокой скорости исследуемой реакции свидетельствуют данные по полимеризации МАК в присутствии комплекса  $(\text{ПАК} \cdot \text{ПЭГ})$ . Ранее было показано, что при полимеризации МАК в присутствии ПЭГ цепи ПМАК успевают ассоциировать с ПЭГ (в данном случае уже ПЭГ играет роль матрицы) еще во время роста, в результате чего скорость полимеризации существенно понижается<sup>(3, 12)</sup> (см. также рис. 3). Из рис. 3 видно, что предварительное связывание матрицы-ПЭГ в комплекс с ПАК относительно слабо сказывается на скорости матричной полимеризации МАК — эта скорость по-прежнему ниже скорости полимеризации в отсутствие матрицы. Следовательно, реакция (2) успевает происходить за время роста цепей ПМАК при радикальной полимеризации, т. е. за время порядка 1 сек.



Матричная полимеризация с замещением (т. е. полимеризация на матрице, занятой другим полимером) представляет, видимо, самостоятельный интерес, так как можно ожидать, что вытесняемый в процессе роста цепей из комплекса с матрицей полимер будет влиять на условия элементарного акта роста цепи (не исключено, что небольшая разница в скоростях полимеризации МАК на ПЭГ и на комплексе (ПЭГ·ПАК) связана именно с этим обстоятельством). Возможно, что метод блокирования матриц путем их связывания в кооперативный комплекс с макромолекулами, предварительно введенными в реакционную систему, позволит управлять матричной полимеризацией мономера в присутствии двух или нескольких матриц различного строения (т. е. позволит «включать» в работу или «выключать» те или иные матрицы по выбору экспериментатора).

Авторы выражают глубокую благодарность Е. В. Ануфриевой за постановку исследований по поляризованной люминесценции и плодотворное участие в обсуждении результатов, М. Г. Краковяку за синтез ПАК л.м., Г. М. Луковкину за снятие спектров я.м.р.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. М. Паписов, Ц. И. Недялкова и др., *Высокомолек. соед.*, **A15**, 2003 (1973). <sup>2</sup> А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский и др., *Высокомолек. соед.*, **A14**, 941 (1972). <sup>3</sup> Е. Осада, А. Д. Антипина и др., *ДАН*, **191**, 399 (1970). <sup>4</sup> А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, *Высокомолек. соед.*, **B12**, 329 (1970). <sup>5</sup> E. Klesper, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 663 (1968). <sup>6</sup> Е. В. Ануфриева, Ю. А. Готлиб и др., *Высокомолек. соед.*, **A14**, 1430 (1972). <sup>7</sup> И. М. Паписов, Е. И. Сергиева и др., *ДАН*, **208**, 397 (1972). <sup>8</sup> И. М. Паписов, В. Ю. Барановский и др., *ДАН*, **199**, 1364 (1971). <sup>9</sup> В. Ю. Барановский, Е. И. Сергиева и др., *Всесоюз. конфер. по термодинамике органических соединений*, Горький, 1973. <sup>10</sup> Т. Н. Некрасова, *Кандидатская диссертация*, 1970. <sup>11</sup> Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., *ДАН*, **186**, 854 (1969). <sup>12</sup> И. М. Паписов, Е. Осада и др., *Высокомолек. соед.*, **A14**, 2462 (1972).