

УДК 541.49:542.928

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. М. ПАПИСОВ, 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 ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛОМ

Зависимость прочности кооперативных полимер-полимерных комплексов от химического строения макромолекулярных компонентов должна обуславливать способность макромолекул 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 ⁽¹⁾, 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 ⁽²⁾, 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 ⁽²⁻⁴⁾. 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 ⁽²⁾. 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 дialisировали 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 CH_3 -групп ПМАК ⁽⁵⁾. Это значит, что вся ПМАК, введенная в раствор, образовала комплекс с ПЭГ, который был от-

делен затем центрифугированием, т. е. в растворе произошла реакция:
 $\text{комплекс (ПАК}\cdot\text{ПЭГ}) + \text{ПМАК} \rightarrow \text{комплекс (ПМАК}\cdot\text{ПЭГ}) + \text{ПАК.}$ (2)

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 (⁶, ⁷); это видно также из данных по зависимости деполяризации люминесценции $1/P$, ПАК, помеченной

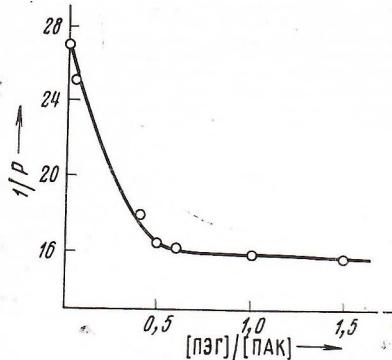


Рис. 1

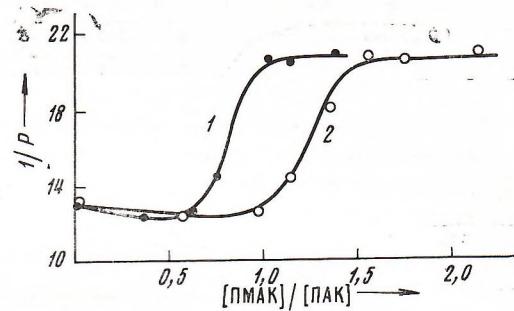


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость деполяризации 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 деполяризации 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, $[\text{ПЭГ}] : [\text{ПАК л.м.}] = 1,5 : 1$

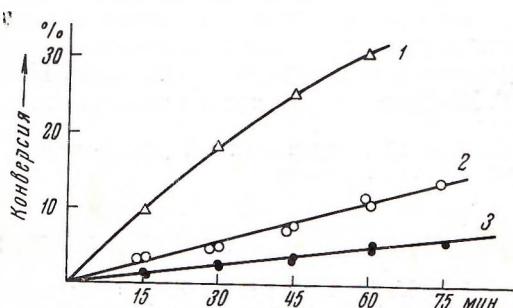
люминесцирующей антрапицлоксиметановой меткой* (ПАК л.м.), от концентрации ПЭГ (рис. 1). Из рис. 1 видно, кроме того, что величина $1/P$ достигает предельного значения, характерного для комплекса (ПАК л.м. · ПЭГ) не при соотношении $[\text{ПЭГ}] : [\text{ПАК л.м.}] = 1 : 1$, а при 0,5:1. По-видимому, из-за существенной гидрофобизации участков матрицы-ПАК, за комплексованных 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 свернутости 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 (⁸). Добавление ПМАК к комплексу (ПАК л.м. · ПЭГ) приводит к появлению свободной ПАК л.м. в растворе, что следует из увеличения деполяризации 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 цепочки 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, $[ПМАК]:[ПАК]=1,5:1$), то кривая зависимости $1/P$ от отношения $[ПМАК]:[ПАК]$ 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 (энталпия образования комплексов $(ПАК\cdotПЭГ)$ и $(ПМАК\cdotПЭГ)$ в воде равна соответственно $+0,13\pm0,04$

Рис. 3. Зависимость конверсии мономера от времени при полимеризации МАК (50%). 1 – без полимерных добавок, 2 – в присутствии комплекса $(ПАК\cdotПЭГ)$, 3 – в присутствии ПЭГ. $[МАК] = 3,5 \cdot 10^{-2}$, $[K_2S_2O_8] = 3,7 \cdot 10^{-4}$; $[ПЭГ] = 3,5 \cdot 10^{-2}$ мол/л (2, 3), $[ПАК] = 3,5 \cdot 10^{-2}$ мол/л (2). Молекулярный вес ПЭГ 40 000, ПАК 120 000



и $+0,30\pm0,04$ ккал/осново-моль⁽⁹⁾, т. е. в процессе реакции (2) энталпия возрастает примерно на $0,15\pm0,2$ 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 $(ПМАК\cdotПЭГ)$ в сравнении с комплексом $(ПАК\cdotПЭГ)$ (и, следовательно, способность ПМАК участвовать в реакции (2)), с наличием в ПМАК СН₃-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 заменяются на более гибкие цепи ПАК (в отличие от последней, ПМАК в воде характеризуется специфической конформацией «шипилек»^(10, 11)); разницей в конформационной составляющей энтропии комплексов этих поликислот с ПЭГ можно пренебречь, так как частицы этих комплексов весьма жестки и компактны⁽²⁾.

Во всех экспериментах время выдерживания смесей комплекс $(ПАК\cdotПЭГ)+ПМАК$ 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 $(ПАК\cdotПЭГ)$. 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^(9, 12) (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

- ¹ И. М. Паписов, Ц. И. Недялкова и др., Высокомолек. соед., А15, 2003 (1973). ² А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский и др., Высокомолек. соед., А14, 941 (1972). ³ Е. Осада, А. Д. Антипина и др., ДАН, 191, 399 (1970). ⁴ А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б12, 329 (1970). ⁵ E. Klesper, J. Polymer Sci., B6, 663 (1968). ⁶ Е. В. Ануфриева, Ю. А. Готлиб и др., Высокомолек. соед., А14, 1430 (1972). ⁷ И. М. Паписов, Е. И. Сергиева и др., ДАН, 208, 397 (1972). ⁸ И. М. Паписов, В. Ю. Барановский и др., ДАН, 199, 1364 (1971). ⁹ В. Ю. Барановский, Е. И. Сергиева и др., Всесоюзн. конфер. по термодинамике органических соединений, Горький, 1973. ¹⁰ Т. Н. Некрасова, Кандидатская диссертация, 1970. ¹¹ Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., ДАН, 186, 854 (1969). ¹² И. М. Паписов, Е. Осада и др., Высокомолек. соед., А14, 2462 (1972).