

Г.А. Мун, З.С. Нуркеева, В.В. Хуторянский, П.И.Уркимбаева,
Бектуров Е.А.

**Межмакромолекулярные комплексы и
композиционные материалы на их основе**

Рецензенты: д.х.н, профессор Елигбаева Г.Ж.;
д.х.н., профессор Курманалиев М.К.
д.х.н., профессор Тажибаева С.М.

Г.А. Мун, З.С. Нуркеева, В.В. Хуторянский, Уркимбаева П.И.,
Бектуров Е.А. Межмакромолекулярные комплексы и
композиционные материалы на их основе. – Алматы: Казак
университеті, 2018.

-136 с.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов, а также PhD докторантов химического факультета университетов, специализирующихся по химии высокомолекулярных соединений. Наряду со сведениями теоретического характера о молекулярных взаимодействиях полимеров, закономерностях образования и физико-химических свойствах интерполимерных комплексов, а также методах их исследования в пособии рассмотрены комплексы и ассоциаты полимерных наночастиц, аспекты их практического использования. Включены методические указания выполнения практических работ. В конце каждой главы приводится список литературы. В конце книги имеются вопросы для контроля.

Содержание

Предисловие	
Глава 1. Молекулярные взаимодействия.....	5
1.1 Электростатические взаимодействия.....	6
1.2 Водородная связь	6
1.3 Силы Ван-дер-Ваальса.....	8
1.4 Гидрофобные взаимодействия.....	10
Глава 2. Интерполимерные реакции в растворах	15
2.1 Образование, природа и классификация интерполи- мерных комплексов.....	15
2.2 Матричные полиреакции.....	20
Глава 3. Классы интерполимерных комплексов.....	24
3.1 Полиэлектролитные комплексы.....	24
3.2 Поликомплексы биополимеров.....	31
3.3 Комплексы, образованные посредством водородных связей.....	33
3.4 Стереоконплексы.....	54
3.5 Комплексы с переносом заряда.....	59
Глава 4. Процессы замещения и отбора в тройных системах.....	66
Глава 5. Интерполимерные реакции в системе гидрогель – раствор линейного полимера.....	69
Глава 6. Смеси полимеров и интерполимерные взаимодействия.....	84
Глава 7. Методы исследования реакций между макромолекулами.....	91
Глава 8. Комплексы и ассоциаты полимерных наночастиц....	99
Глава 9. Композиционные материалы на основе интерполимерных комплексов и аспекты их практического использования.....	115
Глава 10. Практические работы	121

Вопросы для подготовки к защите выпускных работ и
магистерских диссертаций

135

Предисловие

Кооперативные взаимодействия комплементарных макромолекул в настоящее время выдвинулись в новую интенсивно развивающуюся область химии высокомолекулярных соединений. Интерполимерные реакции поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами в растворах на протяжении многих лет неизменно привлекают пристальное внимание исследователей. В значительной степени это обусловлено тем, что продукты таких взаимодействий - интерполимерные комплексы (ИПК) – по-существу представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих ценными в научном и практическом отношении свойствами, заметно отличающимися от свойств исходных полимерных компонентов. Наряду с этим кооперативные реакции комплементарных макромолекул в растворах открывают широкие перспективы для модификации полимеров и получения на их основе нового типа полимерных материалов, кроме того, такие процессы широко реализуются в природе и играют огромную роль в живых организмах.

С момента появления первых работ по ИПК, опубликованных в начале 60-х годов, данный класс полимеров интенсивно исследуется рядом ведущих научных центров мира. Основные закономерности комплексообразования, свойства интерполимерных комплексов, а также перспективы их применения обобщены в ряде монографий и обзоров. Ежегодно в мире публикуются десятки научных статей, посвященных проблемам комплексообразования полимеров.

Несмотря на то, что интерполимерные реакции являются полноправным разделом многих специальных курсов, читаемых на химических факультетах университетов, в настоящий момент практически нет учебных пособий, посвященных данному вопросу. Представленная работа по существу является первым учебным пособием в нашей стране, в котором в доступной форме обобщены имеющиеся в современной научной литературе сведения об ИПК, методах их получения и исследования, свойствах и т.д.

Книга состоит из 10 глав, в конце каждой из которых приводится список литературы, полезной для более глубокого изучения вопроса. Глава 1 посвящена рассмотрению различного типа фундаментальных взаимодействий, которые не только являются движущими силами интерполимерных реакций, но и определяют многие свойства исходных полимеров. Во 2, 3 и 4 главах рассмотрены процессы формирования ИПК и дана классификация поликомплексов. Глава 5 посвящена сравнительно новому направлению в исследованиях интерполимерных реакций - образованию комплексов в системе гидрогель – раствор линейного полимера. В главе 6 основное внимание уделено проблеме совместимости различных полимеров и роли интерполимерных взаимодействий в получении однородных смесей. В главе 7 приводятся сведения о методах исследования ИПК. В 8 главе рассмотрены комплексы и ассоциаты полимерных наночастиц, в 9 главе рассмотрены композиционные материалы на основе интерполимерных комплексов и аспекты их практического использования. В главе 10 собраны практические работы по получению и изучению ИПК. В конце книги имеются вопросы для контроля, которые будут также полезны при подготовке к экзаменам и зачетам, при защите выпускных работ, магистерских и PhD диссертаций и т.д.

В книгу включены некоторые результаты работ, выполненных на кафедре химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров Казахского национального университета им. аль-Фараби.

Все замечания и пожелания читателей авторы примут с благодарностью.

Г.А. Мун, З.С. Нуркеева, В.В. Хуторянский, П.И. Уркимбаева, Бектуров Е.А.

Глава 1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Известно, что пространственная структура и поведение макромолекул, главным образом, определяются четырьмя видами фундаментальных взаимодействии – силами электростатической природы (1), водородными связями (2), силами Ван-дер-Ваальса (3) и гидрофобными взаимодействиями (4).

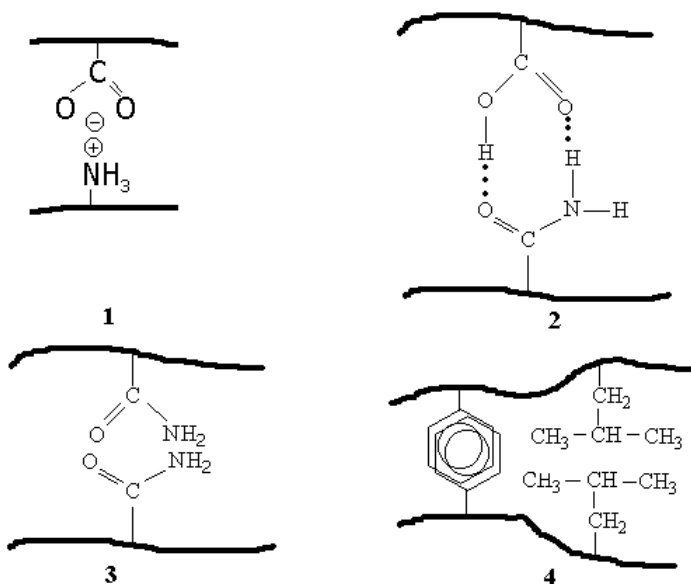


Рисунок 1 – Типы межмакромолекулярных взаимодействий

В связи с этим, прежде чем перейти к рассмотрению интерполимерных реакций, обсудим природу и свойства каждого из таких молекулярных взаимодействий.

1.1 Электростатические взаимодействия

Силы электростатической природы являются наиболее ощутимым типом молекулярных взаимодействий, оказывающих существенное влияние на поведение системы, включающей

заряженные частицы. Основным законом, определяющим интенсивность таких взаимодействий является закон Кулона, который гласит: сила взаимодействия двух электрически заряженных частиц прямо пропорциональна произведению их зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между их центрами:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r^2} ,$$

где q_1 и q_2 – электрические заряды, r – расстояние между зарядами, ε – диэлектрическая проницаемость среды и ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме. Таким образом, кулоновские силы притяжения или отталкивания проявляются на достаточно больших расстояниях. Сила взаимодействия зарядов существенным образом зависит от природы среды, например растворителя. Так, исходя из вышеуказанного уравнения, электростатические взаимодействия в водных средах будут слабее, чем в неполярных растворителях. В случае полимерных систем электростатические взаимодействия имеют более сложный характер, поскольку на одну макромолекулу может приходиться множество зарядов, например, в макромолекуле полиакриловой кислоты в каждом составном звене имеется карбоксильная группа, способная к диссоциации с появлением отрицательного заряда. Суммарный заряд макромолекулы будет складываться исходя из степени диссоциации и молекулярной массы.

1.2 Водородная связь

Водородная связь возникает при взаимодействии между атомом водорода некоторой группы ХН (гидроксильная, карбоксильная, амидо- и имидогруппы и др.) и протон-акцепторной группой Y (кислород гидроксильной, карбонильной и карбоксильной групп, азот amino- и амидогрупп и др.). Обозначение Х-Н...Y показывает, что атом Н прочно связан с группой X и менее прочно с Y. Способность

атома Y участвовать в водородных связях зависит от наличия у него неподеленных пар электронов. То, что подобное взаимодействие не обнаруживается у других атомов, обусловлено уникальными свойствами поляризованного водорода – его малым размером и отсутствием внутренних электронных слоев. Эти особенности водорода позволяют второму атому приблизиться на столь малое расстояние, которое невозможно при взаимодействии с другими положительными частицами. Энергия водородной связи невелика и лежит в пределах 4-60 кДж/моль, что примерно в 10 раз больше ван-дер-ваальсового взаимодействия и на порядок меньше энергии ковалентной связи. Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше относительная электроотрицательность и меньше размер атома-партнера. Поэтому она легко возникает с атомами неметаллических элементов второго периода Периодической системы Д.И. Менделеева и в меньшей степени характерна для хлора и серы.

Самый обширный класс водородных связей включает ассоциацию двух молекул одного и того же или различных соединений. Получающиеся при этом комплексы не являются только бинарными. Структуры с множественными водородными связями существуют в жидких воде и HF, они характерны для спиртов, фенолов, амидов, белков, полипептидов, полиоксиорганических и неорганических соединений. Межмолекулярные водородные связи могут приводить к образованию цепей, колец или пространственных сеток. В кристаллах они могут образовывать цепи, кольца, трехмерные сетки и даже спирали. Другой большой класс включает соединения, в которых H-связи образуются между двумя группами внутри одной молекулы.

Образование H-связи в растворе или в чистом веществе изменяет большинство физических и некоторые из химических свойств соединения. Формирование H-связи может изменить не только массу, размеры, форму частиц и расположение отдельных атомов, но и электронную структуру функциональных групп. Наиболее важными или чаще всего наблюдаемыми эффектами являются смещение частоты в ИК-спектре и в спектре комбинационного рассеяния (КР),

изменение температур плавления и кипения, изменение растворимости в результате возникновения Н-связи между растворенным веществом и растворителем, отклонение от законов идеальных газов и идеальных растворов, изменение диэлектрических свойств и электропроводности и смещение сигнала протонного магнитного резонанса. В некоторых случаях (как правило, при наличии сильных межмолекулярных связей) изменениям подвергается и ряд других свойств, многие из которых были использованы для исследования ассоциации. К числу этих, менее существенных свойств принадлежит плотность жидкости и пара, молярный объем, вязкость, электронные спектры, а также теплопроводность и скорость распространения звука.

Низкая энергия водородной связи (сравнимая с энергией теплового движения), способность легко разрушаться и восстанавливаться при комнатной температуре вместе с огромной ее распространенностью обуславливает ту огромную роль, которую она играет в биологических системах. Упорядоченное расположение полипептидных цепей в структуре белка, поперечные связи в структуре целлюлозы и в двойной спирали дезоксирибонуклеиновой кислоты объясняются наличием водородной связи. Причем, в полимерных системах, благодаря тому, что происходит одновременное формирование множества водородных связей (кооперативный эффект), общая энергия связи достигает достаточно больших величин и имеет место формирование особых и устойчивых структур – макромолекулярных комплексов.

1.3 Силы Ван-дер-Ваальса

Очень слабые силы притяжения между нейтральными атомами или молекулами, проявляющиеся на расстояниях, превосходящих размеры частиц, называют межмолекулярным притяжением или *силами Ван-дер-Ваальса*. Они действуют в веществах, находящихся в газообразном или жидком состоянии, а также между молекулами в молекулярных кристаллах.

Ван-дер-Ваальсово притяжение имеет электростатическую природу и рассматривается как результат

действия трех эффектов – ориентационного, индукционного и дисперсионного:

$$E = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}} \quad (2)$$

Энергия всех трех слагаемых сравнительно невелика (около 4 кДж/моль) и связана с дипольным взаимодействием различного происхождения.

Ориентационный эффект возникает только в полярных веществах, молекулы которых представляют собой диполи. При этом молекулы вещества поворачиваются друг к другу разноименными полюсами и в результате такого диполь-дипольного взаимодействия ориентируются в пространстве. Величина ориентационного эффекта тем больше, чем выше электрический момент диполя молекул и чем меньше расстояние между ними. С ростом температуры эффект уменьшается, так как усиливающееся тепловое движение нарушает взаимную ориентацию диполей. Вклад ориентационного эффекта в суммарное межмолекулярное притяжение велик для молекул, обладающих большим электрическим моментом диполя (вода, аммиак и т.д.), тогда как у неполярных частиц (например, атомы инертных газов) он вообще отсутствует.

Индукционный эффект связан с процессами поляризации молекул диполями окружающей среды. При этом в неполярной молекуле центры тяжести положительных и отрицательных зарядов перестают совпадать, так как электронное облако и ядро атома смещаются в противоположные стороны. Образуется наведенный или индуцированный диполь. Энергия индукционного взаимодействия в 10-20 раз меньше энергии ориентационного эффекта.

Дисперсионный эффект возникает при взаимодействии любых атомов и молекул независимо от их строения и полярности. Притяжение соседних частиц осуществляется при возникновении системы мгновенный диполь-наведенный диполь.

Силы Ван-дер-Ваальса в первую очередь определяют многие физические свойства веществ (температуры плавления,

твердость, плотность и т.д.). Низкие температуры плавления, высокая летучесть, малая твердость, незначительная плотность – все это свидетельствует о слабости ван-дер-ваальсовой связи.

Проявление ван-дер-ваальсовых взаимодействий в полимерных системах может наблюдаться при добавлении термодинамически плохого растворителя к раствору полимера. При этом имеет место сокращение гидродинамических размеров макромолекулярных клубков.

Межмолекулярные силы принципиально отличаются от химических связей своей однозначностью – они представляют собой только силы притяжения. Специфической особенностью сил Ван-дер-Ваальса является их быстрое ослабление с расстоянием (r), так как все составляющие обратно пропорциональны расстоянию в шестой степени (r^6).

1.4 Гидрофобные взаимодействия

Гидрофобные взаимодействия – это квазипритяжение, которое возникает между неполярными молекулами или неполярными группами сложных (дифильных) молекул, находящихся в водной среде.

Представления о природе гидрофобных взаимодействий сложились благодаря работам по изучению структуры воды, а также в результате исследований термодинамических свойств водных растворов чистых углеводов. Согласно современной точке зрения, причиной гидрофобных взаимодействий является изменение в структуре воды, происходящее при растворении в воде веществ с неполярными молекулами или радикалами (гидрофобная гидратация). Схематически это может быть представлено следующим образом:

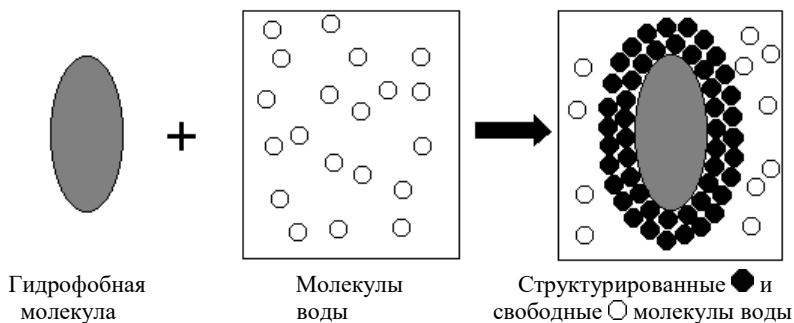


Рисунок 2 – Схема гидрофобной гидратации

Для осуществления гидрофобных взаимодействий необходимо присутствие в воде, по крайней мере, двух или более неполярных групп (или радикалов), расположенных достаточно близко друг от друга. Тогда эти молекулы (радикалы) будут объединяться таким образом, чтобы суммарная площадь их контакта с водой была бы минимально возможной:

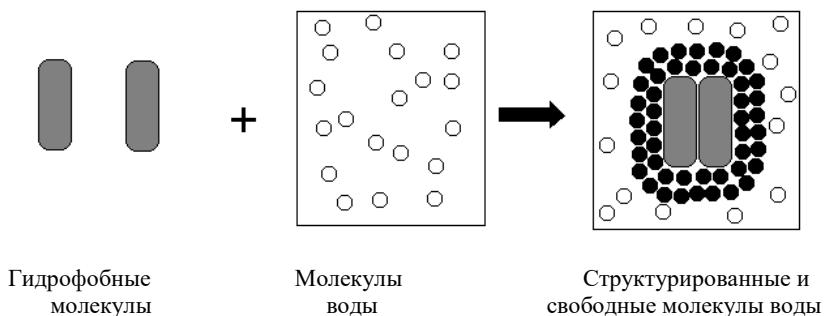


Рисунок 3 – Схема гидрофобной гидратации

Простейшей и наглядной моделью гидрофобных взаимодействий может служить коалесценция (слияние) капель чистого углеводорода в воде. Очевидно, что две капли с поверхностями S_1 и S_2 при слиянии дадут каплю с поверхностью $S_3 < (S_1 + S_2)$.

Гидрофобные взаимодействия получили термодинамическое обоснование, что было достигнуто после определения изменений термодинамических характеристик в процессе растворения углеводородов в воде.

Были определены значения свободной энергии ΔF , энтальпии ΔH и энтропии ΔS , входящие в выражение второго закона термодинамики:

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Согласно полученным величинам ΔH , растворение предельных углеводородов в воде идет с выделением тепла, а потому является выгодным. Однако для всех углеводородов изменения свободной энергии системы ΔF оказались положительными, что указывает на термодинамическую невыгодность растворения углеводородов в воде. Такое несоответствие произошло в результате сильного уменьшения энтропии системы S . Поскольку доля растворенного углеводорода в воде очень мала, то, очевидно, что уменьшение S нужно отнести за счет изменения свойств воды в результате внедрения в нее молекул углеводорода. В общем смысле уменьшение энтропии должно быть вызвано образованием в растворе углеводорода более упорядоченного расположения молекул воды, чем в чистой воде. Благодаря многочисленным водородным связям вода является сильно ассоциированной жидкостью. В состоянии льда структура воды максимально упорядочена, но в тоже время и максимально рыхлая; координационное число молекул H_2O для решетки льда наименьшее и равно 4. Этим объясняется, что плотность льда при $0^\circ C$ меньше плотности воды. После плавления льда в воде частично сохраняется рыхлая, льдоподобная структура.

Из вышесказанного следует, что растворение углеводородов вызывает сдвиг равновесия в сторону более упорядоченной структуры воды. Следствием такого упорядочения должно быть увеличение числа водородных связей в воде, что было подтверждено методом ядерного магнитного резонанса.

Легко представить себе и обратный процесс, т.е. стремление воды избавиться от инородных молекул углеводорода, присутствие которых приводит к уменьшению энтропии. Это стремление воды к увеличению энтропии и можно рассматривать как первопричину, вызывающую гидрофобные взаимодействия.

Важным аспектом в теории гидрофобных взаимодействий является их зависимость от температуры. В целом, повышение температуры вызывает разрушение водородных связей и в воде, и в растворе углеводорода. Следовательно, происходит процесс, препятствующий упорядочению воды, а это значит – усиливается стремление воды избавиться от молекул углеводорода, что эквивалентно усилению гидрофобных взаимодействий. Хорошей иллюстрацией влияния температуры на гидрофобные взаимодействия является снижение растворимости углеводородов в воде при повышении температуры.

Таким образом, гидрофобные взаимодействия – это особый вид слабых межмолекулярных сил притяжения. В отличие от сил Ван-дер-Ваальса, имеющих универсальное значение, гидрофобные взаимодействия имеют уникальный характер, так как действуют только между неполярными молекулами (радикалами) и только в водной среде. При этом неполярные молекулы не притягиваются как при ван-дер-ваальсовом взаимодействии, а прижимаются друг к другу окружающими молекулами воды. К этому внешнему «сдавливанию», естественно добавляется Ван-дер-Ваальсово притяжение. Специфичность гидрофобных взаимодействий состоит в их эндотермичности; все другие виды межмолекулярных взаимодействий ослабевают с повышением температуры.

Литература к главе 1:

1. Угай Я.А. Общая химия. - М.: Высшая школа, 1984, 440 с.
2. Дей М.К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. -М.: Химия, 1969. 432 с.
3. Никольский Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. -Л.: Химия, 1987. 880 с.

4. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. - М.: Знание. 1976. 64 с.
5. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. - М.: Химия. 1973. 400 с.
6. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. - М.: Мир. 1964. 462 с.
7. Передереева С.И., Орлов И.Г., Черкашин М.И. Полимерные комплексы с переносом заряда // Успехи химии, 1975, Т. XLIV, № 4. - С.602-621.
8. Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. Влияние водородных связей и ионных взаимодействий на свойства карбоксилсодержащих сополимеров и иономеров на их основе // Успехи химии, 1979, Т. XLVIII, № 4. - С.722-748.
9. Арипов Э.А., Таджиева Д.А. Гидрофобные взаимодействия – научная основа подбора компонентов смесей химически не реагирующих поверхностно-активных веществ // Узб. Хим. Журн., 1996, № 3. - С.28-36.
10. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах // Успехи физических наук, 1997, Т.167, №2. - С.113-128.
11. Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гели // Высокомолек. Соед., 2000, Т.42.С, № 12. - С.2328-2352.
12. Supramolecular Design for Biological Applications // Ed. by N. Yui, CRC press, Boca Raton, 2002, 409 p.

Глава 2. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

2.1 Образование, природа и классификация интерполимерных комплексов

Кооперативные реакции комплементарных макромолекул в растворах с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) открывают широкие перспективы для модификации и направленного синтеза полимеров, кроме того, такие процессы широко реализуются в природе и играют огромную роль в живых организмах. Реакции образования ИПК в настоящее время находят свое применение для получения биосовместимых материалов и селективных мембран, очистки сточных вод, инкапсулирования биомолекул и живых клеток и др.

Под комплементарными понимают такие макромолекулы, функциональные группы которых способны к специфическим взаимодействиям, а их геометрическое строение не создает препятствий для образования достаточно большого числа межмакромолекулярных связей в расчете на полимерную цепь.

ИПК имеют строго определенный состав, что позволяет рассматривать их как новые индивидуальные соединения. Для решения вопроса о возможности образования комплекса в системе полимер-полимер и определения его состава могут быть использованы самые разнообразные методы: потенциометрический, кондуктометрический, турбидиметрический, вискозиметрический, калориметрический, кинетический, седиментационный, двойного лучепреломления, светорассеяния, ИК-, ЯМР-Н-спектроскопия высокого разрешения, хроматографический, электронно-микроскопический и др. При этом, экспериментальные данные могут быть представлены в виде кривых титрования или в виде диаграмм свойство-состав. Отклонение от аддитивности свидетельствует о взаимодействии в системе, а особые точки на кривых – экстремумы, перегибы – отвечают отношению полимерных компонентов в поликомплексах, т.е. их составу.

По своей природе интерполимерные комплексы могут быть условно подразделены на четыре основных класса:

- *Полиэлектролитные комплексы (ПЭК)*, которые образуются согласно следующей схеме:

Поликатион + Полианион → ПЭК + низкомолекулярные ионы

- *Интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями.* Образуются согласно следующей схеме:

Протоноакцепторный полимер + Протонодонорный полимер $\xrightarrow{\text{H-связь}}$ ИПК

- *Стереоконплексы*, которые образуются между некоторыми стереорегулярными полимерами, например изо- и синдио- тактическим полиметилметакрилатом (ПММА):

изо-ПММА + синдио-ПММА $\xrightarrow{\text{Силы ван-дер-ваальса}}$ конплекc

- *Конплексы с переносом заряда (КПЗ)*, которые образуются согласно следующей схеме:

Электроноакцепторный полимер + Электронодонорный полимер \longrightarrow КПЗ

Существуют также конплексы смешанного типа, стабилизированные двумя или несколькими типами связей. Особая роль в стабилизации ИПК в водных растворах принадлежит гидрофобным взаимодействиям, способствующим компактизации макромолекул. Под гидрофобными взаимодействиями понимают силы эффективного притяжения между растворенными в воде неполярными органическими группами. Природа этих сил связана с балансом энергетических взаимодействий таких групп с водой и энтропийных факторов, обусловленных нарушением характерной для воды сетки водородных связей.

Получение ИПК может быть осуществлено тремя принципиально различными способами:

1. Смешением растворов исходных макромолекулярных компонентов, при этом ИПК образуются в виде коллоидной дисперсии, либо они выпадают в осадок.

2. Матричной полимеризацией, то есть полимеризацией одного мономера в среде комплементарного ему полимера. Например, полимеризация 4-винилпиридина в присутствии поливинилсульфокислоты:

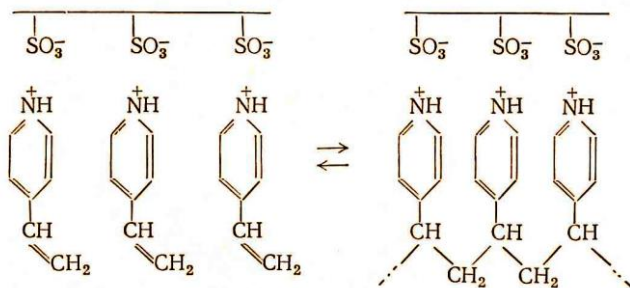


Рисунок 4 - Получение полиэлектролитного комплекса методом матричной полимеризации

1. Проведением реакции на границе двух несмешивающихся жидкостей. В данном способе приводятся в контакт два раствора комплементарных полимеров в несмешивающихся между собой растворителях, при этом формирование ИПК происходит в виде тонкой пленки на границе раздела двух фаз, например, раствора полиметакриловой кислоты в воде и раствора поли-2-винилпиридина в бензоле (рис.5).

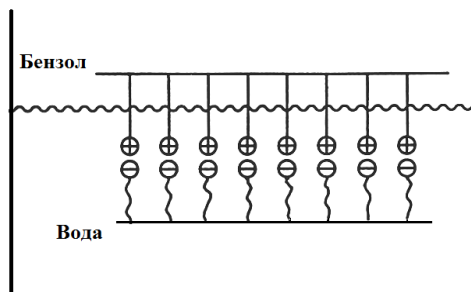


Рисунок 5 - Образование полиэлектролитного комплекса на межфазной границе

Способ получения ИПК существенным образом сказывается на строении и свойствах образующихся поликомплексов. Структура поликомплексов, образующихся при смешении макромолекулярных компонентов в общем растворителе, как правило неидеальна, и кроме двутяжных участков А содержит разного рода дефекты: свободные звенья В, петли С, концы цепей D, линейные свободные фрагменты Е:

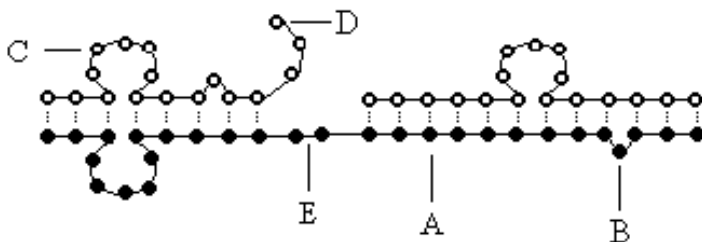


Рисунок 6 – Схема структуры ИПК

Как правило, комплексы, полученные матричной полимеризацией, содержат меньшее число дефектов, по сравнению с ИПК, приготовленными смешением заранее синтезированных полимеров.

2.2 Матричные полиреакции

Матричная полиреакция – это химическое превращение мономеров или олигомеров в макромолекулы, осуществляемое в присутствии других макромолекул (матриц). Организация мономеров в таких процессах на полимерных матрицах может осуществляться посредством электростатических взаимодействий, водородных связей и др.

В зависимости от механизма процесса матричные полиреакции могут быть классифицированы на матричную поликонденсацию (template polycondensation), радикальную или

ионную матричную полимеризацию (template polymerization), полиприсоединение или полимеризацию с раскрытием цикла.

Идея матричной полимеризации была впервые выдвинута Shwarz в 1954 г. после открытия генетического кода и молекулярного механизма воспроизведения живых организмов. В настоящее время значительный интерес к матричным полиреакциям обусловлен аналогией с синтезом биополимеров в присутствии матриц ДНК или РНК, а также с рядом ферментативных процессов.

В настоящий момент критерии определения процесса как матричного ясно не определены. Обычно, экспериментальным критерием является «матричный эффект», который выражается в изменении кинетики процесса (кинетические эффекты), молекулярного веса и молекулярно-массового распределения макромолекул (молекулярные эффекты), тактичности или последовательности распределения звеньев в макроцепях.

Матричная полимеризация может протекать по двум различным механизмам – застежка-молния (zip) и захвата (pick-up). В первом случае, молекулы мономера связаны с матрицей сильными электростатическими взаимодействиями или водородными связями, и полимеризация сразу протекает под влиянием матрицы:

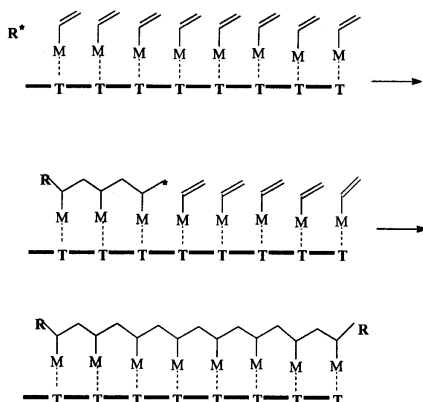


Рисунок 7 – Схема матричной полимеризации по механизму застежка-молния (zip)

Во втором случае молекулы мономера вначале реакции являются свободными, и полимеризация протекает вне матрицы. Когда олигомерные радикалы достигают определенной критической длины, происходит их комплексообразование с матрицей и дальнейший рост цепи осуществляется под ее влиянием:

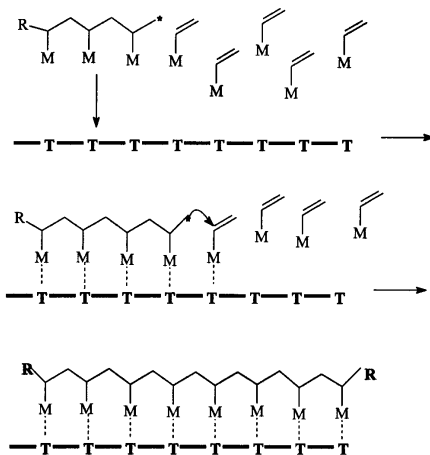


Рисунок 8 – Схема матричной полимеризации по механизму захвата (pick-up)

Механизм матричной полимеризации можно определить из данных по кинетике процесса. Для этого исследуют влияние концентрации матрицы $[T]$ на скорость реакции при постоянной концентрации мономера в системе $[M]$. Если максимальная скорость процесса имеет место при соотношении $[T]/[M]$ близком к единице, а затем происходит ее снижение, то это свидетельствует о механизме «застежка-молния». В случае, если после достижения соотношения $[T]/[M]=1$ скорость не меняется, то говорят о протекании процесса по механизму захвата.

Матричные полиреакции в зависимости от природы взаимодействий приводят к формированию интерполимерных комплексов, стабилизированных электростатическими взаимодействиями, водородными связями и др.

При матричной полимеризации в дочерней молекуле могут контролироваться:

1. Состав и последовательность расположения химических звеньев (благодаря тому, что матрицы «определяют» партнеров, участвующих в каждом элементарном акте роста);
2. Степень полимеризации (молекулярная масса), которая определяется степенью полимеризации матриц или их неблокированных участков;

Эти виды контроля обуславливают структурные матричные эффекты. Их можно обнаружить по окончании синтеза путем сравнительного изучения строения и свойств дочерних макромолекул и матриц.

В ходе синтеза могут проявляться и динамические матричные эффекты, которые выражаются в ускорении или замедлении матричной полиреакции по сравнению с аналогичной полиреакцией в отсутствии матрицы.

Литература к главе 2:

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. - Алма-Ата: Наука, 1977. -264 с.
2. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. 1981. V.41. -P.99.
3. Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. 1982. 45. -P.1.
4. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // Высокомолек. соед. 1979. Т.21А. № 2. -С.244.
5. Кудайбергенов С., Бектуров Е., Шаяхметов Ш. Физическая химия растворов полимеров. 1995. -Алматы: Санат. 248 с.
6. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Полиэлектролитные комплексы. Сб. «Успехи химии и физики полимеров». -М.: Химия, 1973. -С.3.
7. Bixler H.I., Michaels A.S. Polyelectrolyte complexes // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1969. V.10. -P.765.
8. Molyneux P. Water-Soluble Polymers: Properties and Behavior. 1982. Vol. II, Chapter 3. -P.159.

Глава 3. КЛАССЫ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

3.1 Полиэлектролитные комплексы

Полиэлектролитные комплексы являются продуктами взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов – поликатиона и полианиона. Различают четыре подкласса ПЭК, полученных на основе следующих возможных комбинаций полимеров:

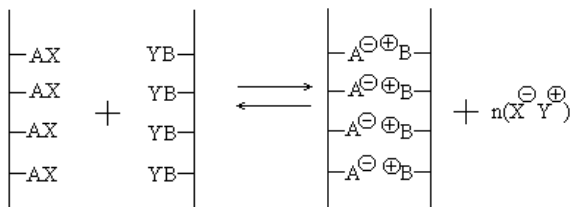
- **Сильная поликислота – сильное полиоснование** (например, ПЭК на основе полистиролсульфоната натрия и поли(4-винилбензилтриметиламмония хлорида)).

- **Сильная поликислота – слабое полиоснование** (например, ПЭК на основе полистиролсульфоната натрия и полиэтиленimina)

- **Слабая поликислота – сильное полиоснование** (например, ПЭК на основе полиакриловой кислоты и поли(2-метакрилоилоксиэтил-триметиламмония хлорида))

- **Слабая поликислота – слабое полиоснование** (например, ПЭК на основе полиакриловой кислоты и хитозана).

При взаимодействии между противоположно заряженными полиэлектролитами возможно формирование комплексов как стехиометрического (СПЭК), так и нестехиометрического состава (НПЭК). В первом случае соотношение между противоположно заряженными группами поликомплекса составляет 1:1 и, как правило, такие комплексы образуются в виде осадков согласно следующей схеме:

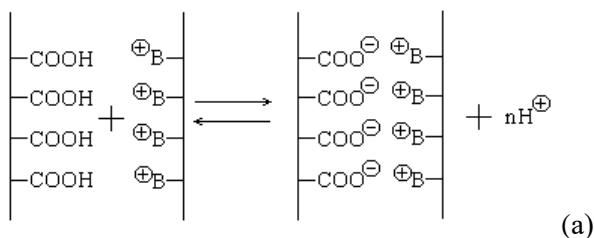


-AX – функциональная группа полимерной кислоты или ее соли,
 -BY – функциональная группа полимерного основания или его соли.

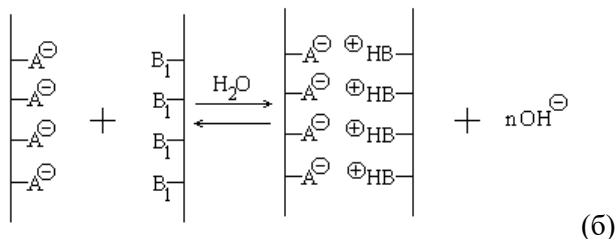
Рисунок 9 – Схема формирования полиэлектролитного комплекса

В результате реакции между функциональными группами макромолекул образуются солевые связи. Возникновение каждой такой связи сопровождается выделением в окружающую среду пары низкомолекулярных ионов X^- и Y^+ .

Данное равновесие можно сместить в ту или иную сторону, изменяя концентрацию низкомолекулярного продукта реакции. Соответственно один из методов изучения равновесия интерполиэлектролитной реакции основан на измерении концентрации низкомолекулярных ионов в системе. Особенно просто это осуществить, если реакция сопровождается выделением протонов или гидроксил-ионов, что имеет место, когда один из макромолекулярных компонентов реакции представляет собой слабую поликислоту или слабое полиоснование, а второй - поликатион или полианион соответственно:



$-\text{B}^+$ - например, заряженная аминогруппа.



$-\text{A}^-$ - анионная группа звена полимерной цепи, $-\text{B}_1$ - например, первичная, вторичная или третичная аминогруппа.

Рисунок 10 – Схема формирования ПЭК с участием слабой поликислоты и поликатиона (а) и слабого полиоснования и полианиона (б)

Реакции таких типов можно изучать методом потенциометрического титрования и рассчитывать их глубину

превращения θ , которая представляет собой долю образовавшихся межмакромолекулярных солевых связей от максимально возможного числа. Каждому значению рН соответствует некоторая равновесная величина θ . Глубина превращения может быть легко рассчитана из данных потенциометрического титрования. Она определяется как отношение концентрации солевых связей (C_C) к исходной концентрации функциональных групп любого из полиэлектролитов (C_0), если частицы ПЭК во всем интервале изменения θ остаются стехиометричными. Если же образующийся ПЭК нестехиометричен, то θ определяется отношением C_C к концентрации звеньев компонента, включенного в ПЭК в недостатке. Поскольку образование каждой межмакромолекулярной солевой связи сопровождается выделением в окружающую среду протона или гидроксил-иона, то для определения C_C и θ можно воспользоваться уравнениями:

$$C_C = \theta \cdot C_0 = q_{\text{ш}} / V + [\text{H}^+],$$

где $q_{\text{ш}}$ – количество введенного титранта (щелочи), $[\text{H}^+]$ – концентрация протонов в растворе, V – объем реакционной смеси;

$$C_C = \theta \cdot C_0 = q_{\text{к}} / V + [\text{OH}^-],$$

где $q_{\text{к}}$ – количество введенного титранта (кислоты), $[\text{OH}^-]$ – концентрация гидроксил-ионов в растворе.

Превращение смеси невзаимодействующих макромолекул ($\theta=0$) в продукт заверченной реакции ($\theta=1$) происходит в довольно узком интервале изменения рН, что свидетельствует о кооперативности процесса:

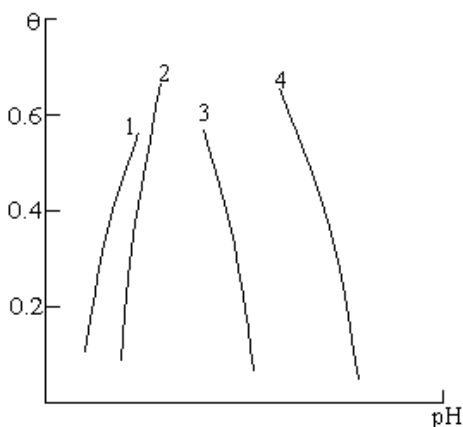


Рисунок 11 - Зависимость глубины превращения полиэлектролитной реакции от pH среды

Реакции, профили которых в координатах θ - pH имеют положительный угловой коэффициент (Рисунок 9, кривые 1, 2), соответствуют равновесию (Рисунок 8а), а имеющие отрицательный угловой коэффициент (Рисунок 9, кривые 3, 4) – равновесию (Рисунок 8б).

Процесс образования ПЭК стехиометрического состава при смешении растворов комплементарных полимеров в общем растворителе можно представить следующим образом (рисунок 10). На первой стадии после смешения растворов полиэлектролитов формирующийся ПЭК является аморфным, неравновесным и нерегулярным (2). Далее на второй стадии имеют место релаксационные процессы - внутрикомплексная перестройка и первичный ПЭК переходит в более упорядоченное состояние (3). При этом образуются дополнительные ионные связи и структура ПЭК становится менее дефектной.

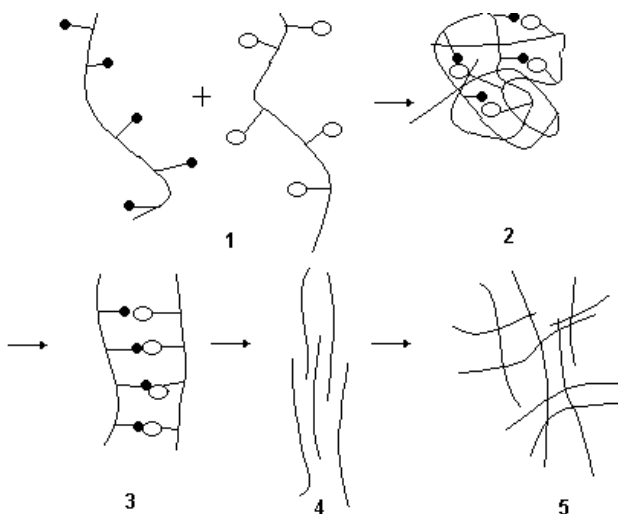


Рисунок 12 – Схема внутрикомплексной перестройки в структуре ПЭК

В последующем благодаря межмолекулярной агрегации вторичных комплексов посредством гидрофобных взаимодействий возможно образование фибриллярных структур (4), способных к формированию трехмерных сетчатых (5).

На агрегацию ПЭК влияют структура полиэлектролитов (длина цепи, жесткость, плотность заряда макроцепи, гидрофобность и т.д.) и условия комплексообразования (качество растворителя, ионная сила раствора, рН, температура и т.д.).

Ионная сила раствора оказывает существенное влияние на возможность образования ПЭК. Так, с ростом концентрации низкомолекулярных солей в растворе происходит ослабление электростатических взаимодействий, из-за эффекта экранирования, усиление диссоциации слабых полиэлектролитов, благодаря снижению внутримолекулярного электростатического отталкивания и увеличение интенсивности гидрофобных взаимодействий, вызванное контракцией

макроцепей. В целом, выше определенного значения ионной силы раствора образование нерастворимых ПЭК не наблюдается. Если хотя бы один из взаимодействующих полиэлектролитов является слабым, то рН раствора будет определять степень его диссоциации, а, следовательно, возможность образования и структуру ПЭК. Например, для комплексов полиакриловой кислоты с сильным катионным полиэлектролитом – поли(2-метакрилоилоксиэтилтриметил-аммоний хлоридом) существует предел рН, находящийся в кислой области, ниже которого формирование ПЭК не наблюдается.

Образование ПЭК возможно также и в органических растворителях. При этом переход к менее полярному органическому растворителю приводит к усилению электростатических взаимодействий между заряженными группами, снижению диссоциации ионогенных групп и ослаблению гидрофобных взаимодействий.

Стехиометрические полиэлектролитные комплексы в сухом состоянии представляют собой жесткие и хрупкие вещества, не растворимые ни в одном из известных растворителей. Растворить ПЭК можно только в трехкомпонентной системе, включающей воду, органический растворитель и низкомолекулярную соль. Следует отметить, что под растворением поликомплекса фактически понимается его разрушение, осуществляемое вследствие эффективного экранирования фиксированных зарядов противоположно заряженных макроионов низкомолекулярными электролитами, взятыми в большом избытке. Введение органического растворителя препятствует высаливанию отдельных макромолекулярных компонентов.

В присутствии влаги ПЭК представляют собой типичные гидрогели, т.е., трехмерно сшитые гидрофильные сетки, способные поглощать значительное количество воды. Они характеризуются большой проницаемостью для воды и растворов малых молекул, что обуславливает возможность их применения в качестве мембран, проницаемость которых можно контролировать в широких пределах варьированием внешних условий, например, рН-среды.

Процесс приготовления тонких пленок и мембран на основе ПЭК, как правило, является многостадийным и включает отделение поликомплекса в виде осадка, растворение его в тройной смеси вода-ацетон-низкомолекулярная соль, отливание пленки на подложке, удаление растворителя путем испарения, иногда термическую обработку. Другой одностадийный способ получения пленок ПЭК заключается в проведении реакции комплексообразования на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, в которых растворены исходные компоненты комплекса. При этом в результате интерполимерного взаимодействия происходит формирование тонкой пленки ПЭК на границе раздела несмешивающихся жидкостей.

В отличие от стехиометрических полиэлектролитных комплексов (СПЭК), нестехиометрические комплексы (НПЭК) являются растворимыми в воде, что позволяет использовать для их изучения различные физико-химические методы, применяемые при исследовании растворов полимеров (светорассеяние, скоростная седиментация, вискозиметрия и др.).

В соответствии с принятой в настоящее время терминологией частица НПЭК содержит лиофилизирующий полиэлектролит (ЛПЭ) и противоположно заряженный блокирующий полиэлектролит (БПЭ). Звенья ЛПЭ включены в частицу НПЭК в избыточном по отношению к звеньям БПЭ количестве, т.е. состав НПЭК $n = [\text{БПЭ}]/[\text{ЛПЭ}]$ меньше единицы. Связанные между собой интерполимерными солевыми связями фрагменты цепей ЛПЭ и цепи БПЭ образуют относительно гидрофобные двутяжные последовательности, склонные к сегрегации в водных растворах. Хвосты и петли ЛПЭ обеспечивают растворимость частицы в целом:

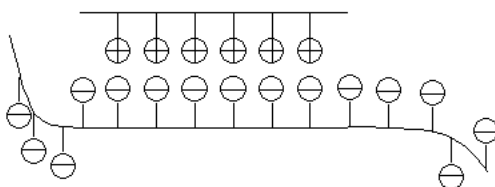


Рисунок 13 – Схема структуры НПЭК

Водорастворимые НПЭК при соблюдении определенных условий могут быть получены из разноименно заряженных полиэлектролитов самого различного химического строения. Простой и универсальный способ получения НПЭК состоит в непосредственном смешении водных растворов разноименно заряженных полиэлектролитов, взятых в неэквивалентных соотношениях, в той области рН, в которой они оба заряжены, и в присутствии небольших количеств низкомолекулярного электролита.

При образовании интерполимерных комплексов, вследствие усиления гидрофобных взаимодействий, снижается растворимость вплоть до образования осадка. В разбавленных растворах это приводит к образованию компактных структур клубков, что дает возможность следить за комплексообразованием путем измерения вязкости, коэффициента седиментации, а также рН, электропроводности. Например, при образовании комплекса наблюдаются низкие значения вязкости ниже 0,1 дл/г.

3.2 Поликомплексы биополимеров

Комплексы природных линейных полиэлектролитов – в основном нуклеиновых кислот с белками – играют исключительно важную роль в живой природе. К числу таких комплексов относятся вирусы, хроматин, рибосомы, информосомы и другие компоненты клетки. Комплексообразование нуклеиновых кислот с белками-гистонами составляет важный этап в управлении процессами передачи генетической информации. Комплексы нуклеиновых кислот с ферментами, как известно, служат в качестве «рабочих тел» при редупликации ДНК, биосинтезе РНК и белка, в запуске и функционировании иммунных систем организма. В связи с этим, исследование взаимодействий биополимеров с синтетическими полиэлектролитами представляет значительный интерес для понимания процессов, происходящих в живой природе.

Подходы, развитые для реакций между противоположно заряженными линейными синтетическими полиэлектролитами, могут быть с успехом использованы и для изучения процессов

взаимодействия между синтетическими полиэлектролитами и белками.

При образовании комплексов глобулярных белков с синтетическими полиэлектролитами происходит фазовое разделение или формируются водорастворимые продукты. В первом случае фаза, обогащенная полимером, может формироваться в виде жидкости (комплексный коацерват), а также в виде твердого осадка.

Явление комплексной коацервации, т.е. фазовое разделение жидкость-жидкость при смешении водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов с относительно малой плотностью заряда, впервые было обнаружено для природных полимеров, таких как желатина, содержащая первичные аминогруппы, и гуммиарабик, представляющего полимерную кислоту. Благодаря амфотерной природе желатины и слабой кислотности гуммиарабика комплекс может быть легко разрушен при повышении или понижении рН раствора. Образование комплекса наблюдается лишь при тех значениях рН, при которых макромолекулы желатины заряжены положительно, т.е. ниже ее изоэлектрической точки, равной 4.8, а макромолекулы гуммиарабика заряжены отрицательно, т.е. в области не слишком низких значений рН. Коацерватные комплексы очень чувствительны к присутствию низкомолекулярных электролитов, которые приводят к их разрушению вследствие экранирования зарядов противоположно заряженных полиэлектролитов. Таким образом, комплексную коацервацию определяют значение рН, температура, соотношение и абсолютные концентрации компонентов, наличие и концентрация низкомолекулярных солей в растворе.

Комплексы глобулярных белков с синтетическими полиэлектролитами характеризуются рядом особенностей по сравнению с полиэлектролитными комплексами синтетических полимеров. Так, установлено, что поликомплексы бычьего сывороточного альбумина с различными полиэлектролитами представляют собой стержнеобразные частицы следующего строения:



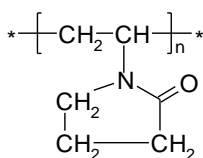
Рисунок 14 – Схема поликомплекса бычьего сывороточного альбумина с различными полиэлектролитами

Сердцевину стержня составляют глобулы белка, на которые намотана линейная макромолекула, причем длина стержня (т.е. число глобул в нем) прямо пропорциональна степени полимеризации линейной макромолекулы.

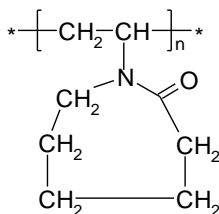
3.3 Комплексы, образованные посредством водородных связей

Интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями, формируются в результате взаимодействия полимерных кислот с протоноакцепторными неионогенными полимерами. Круг неионогенных полимеров, способных образовывать ИПК с поликарбоновыми кислотами, достаточно широк и разнообразен. По структурному признаку они могут быть подразделены на несколько групп:

1. Полимеры, содержащие лактамные группы: (поли(*N*-винилпирролидон) (ПВП) и поливинилкапролактam (ПВКЛ)):

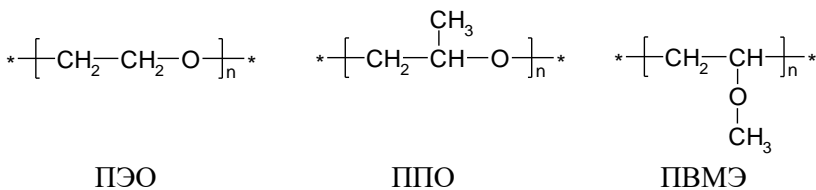


ПВП

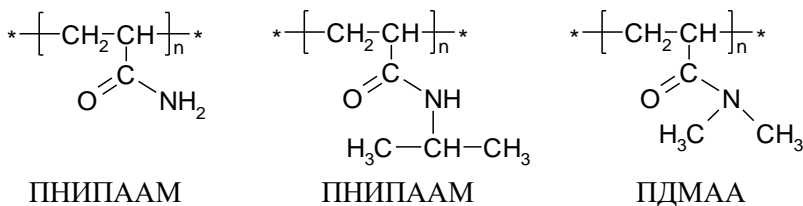


ПВКЛ

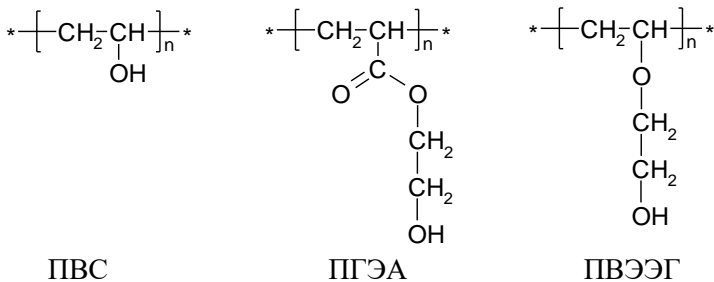
2. Полимеры, содержащие простые эфирные связи в основной цепи (полиэтиленоксид (ПЭО), полипропиленоксид (ППО)) или в боковой группе (поливинилметилловый эфир (ПВМЭ)):



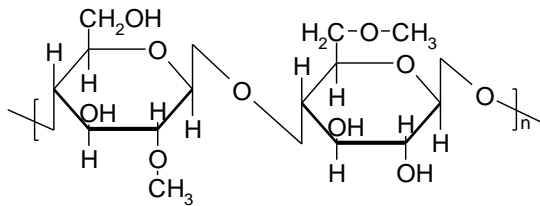
3. Полимеры акрилового типа (полиакриламид (ПАА), поли-*N*-изопропилакриламид (ПНИПААМ), поли-*N,N*-диметилакриламид (ПДМАА) и др.):



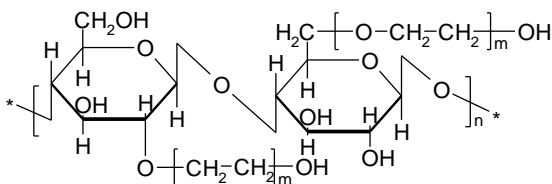
4. Полимерные спирты (поливиниловый спирт (ПВС), поли-2-гидроксиэтилакрилат (ПГЭА), поливиниловый эфир этиленгликоля (ПВЭЭГ), и т.д.):



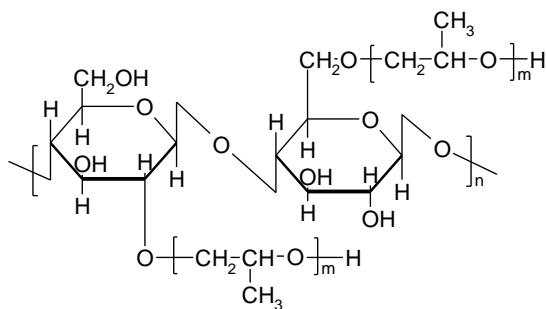
5. Полисахариды (метилцеллюлоза (МЦ), гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ) и т.д.):



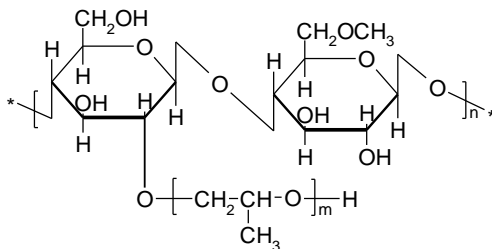
МЦ



ГЭЦ

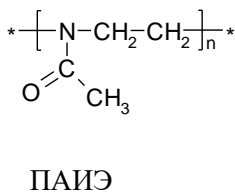
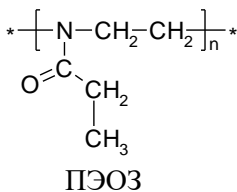


ГПЦ



ГПМЦ

6. Прочие полимеры (полиэтилоксазолин (ПЭОЗ), поли-N-ацетилиминоэтилен (ПАИЭ)):



Однако представленная классификация является условной, поскольку некоторые полимеры по их строению можно отнести в несколько групп одновременно (например, полиэтиленгликоль, поли-2-гидроксиэтилакрилат, поливиниловый эфир этиленгликоля и др.).

Примером интерполимерного комплекса, стабилизированного водородными связями, является двухспиральная структура ДНК (рис.15). Структура ДНК стабилизирована водородными связями между парами оснований аденин-тимин и гуанин-цитозин.

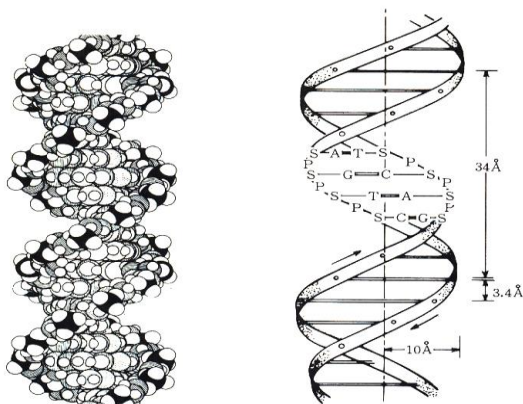


Рисунок 15 - Схематическое изображение ДНК (по Крику и Уотсону)

Подобные комплексы известны и для синтетических полимеров. Они образуются, например, при взаимодействии между протондонорными (полиметакриловая кислота (ПМАК),

полиакриловая кислота (ПАК)) и протоноакцепторными полимерами (полиэтиленоксид (ПЭО), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВПД)) в воде и некоторых полярных растворителях (метанол, этанол, ДМФА и др.). Ниже приведена схема строения такого комплекса (рис.16).

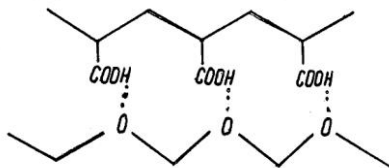
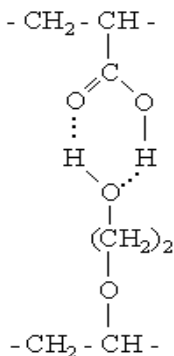


Рисунок 16 - Схема строения комплекса полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля

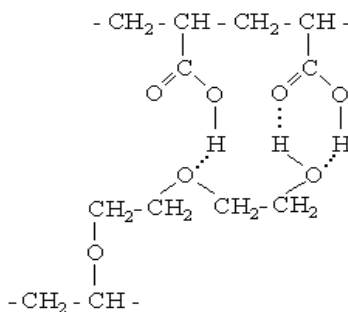
В общем случае, макромолекулы таких полимеров должны содержать либо атомы кислорода, либо азота, которые играют роль акцепторов протонов.

Состав ИПК, стабилизированных водородными связями, может определяться числом протоноакцепторных центров в неионогенном полимере. Так, с ростом содержания атомов кислорода в составном звене неионогенного полимера увеличивается число связанных в поликомплекс звеньев поликарбоновой кислоты:

2



Составы ИПК 1:1



1:2

Рисунок 17 – Схема формирования ИПК в системе ПВЭЭГ-ПАК (1) и ПВЭДЭГ-ПАК (2)

Процессы образования ИПК характеризуются рядом критических явлений, проявляющихся в существенной зависимости свойств системы от незначительного изменения различных параметров внешней среды. Так, еще в первых обзорных работах было показано существование нижнего и верхнего пределов молекулярной массы полимера, ниже и выше которых, процесс комплексообразования либо не происходит, либо формирующиеся комплексы характеризуются низкой стабильностью. Кроме того, образование полимер-полимерных комплексов требует наличия минимального критического содержания функциональных групп в полимере, чтобы обеспечить необходимый уровень плотности водородных связей между комплементарными макромолекулами. При этом, по мнению ряда авторов, образование ИПК в водных растворах возможно лишь ниже определенной критической величины рН ($pH_{\text{Крит.}}$), поскольку в структуре поликарбоновых кислот способность к образованию водородных связей проявляют лишь неионизованные карбоксильные группы. Впервые существование критической величины рН комплексообразования в системе «неионный полимер – поликислота» было продемонстрировано Tsuchida с сотр., в его работах величина $pH_{\text{Крит.}}$ была определена гравиметрическим методом. Позже оценка значений $pH_{\text{Крит.}}$ была осуществлена Барановским и др. методом вискозиметрии. При этом было показано, что выше величины $pH_{\text{Крит.}}$ наблюдается резкое увеличение вязкости полимерного раствора, что связано с разрушением компактной структуры ИПК. Однако гравиметрический и вискозиметрический методы определения $pH_{\text{Крит.}}$ являются достаточно трудоемкими, при этом не всегда достигается достаточно высокая точность.

В своих исследованиях для оценки $pH_{\text{Крит.}}$ авторами настоящего пособия был использован метод турбидиметрии, поскольку кривые зависимости мутности (оптической плотности) водных растворов смесей поликарбоновая кислота – неионогенный полимер от рН при достижении определенной

кислотности, соответствующей величине $pH_{\text{крит.}}$ характеризуются резким повышением мутности системы, что обусловлено фазовым расслоением вследствие формирования компактной структуры ИПК, характеризующегося более высокой гидрофобностью по сравнению с исходными полимерными компонентами (рисунок 18). Это определяет возможность реализации простой методики оценки величины $pH_{\text{крит.}}$, обеспечивающей достаточно высокую степень точности.

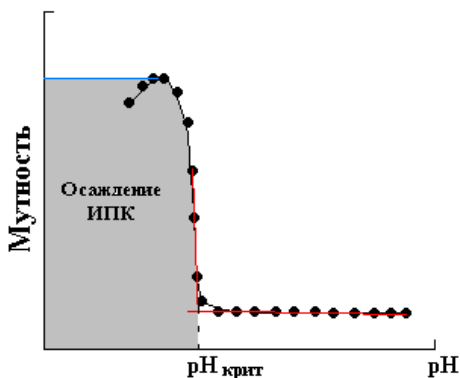
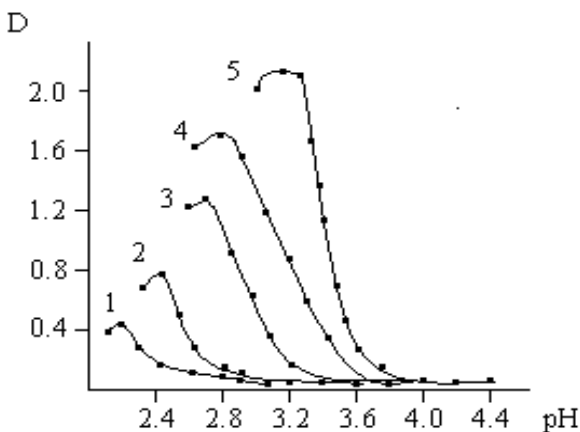


Рисунок 18 – Зависимость мутности эквимольных смесей водных растворов неонного полимера и поликарбоновой кислоты от pH среды

На рисунке 19 представлены данные по исследованию влияния концентрации взаимодействующих полимерных компонентов на их комплексообразование в водном растворе, полученные методом турбидиметрии для эквимольных смесей сополимера (СПЛ) винилового эфира этиленгликоля (ВЭЭГ) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) и полиакриловой кислоты (ПАК). Видно, что при достижении определенного значения кислотности среды, соответствующего $pH_{\text{крит.}}$, наблюдается резкое повышение мутности системы, что вполне однозначно свидетельствует о кооперативном процессе формировании ИПК, сопровождающимся, как уже отмечалось, фазовым разделением. При этом повышение концентрации полимеров в растворе приводит к сдвигу величин $pH_{\text{крит.}}$ в область более высоких

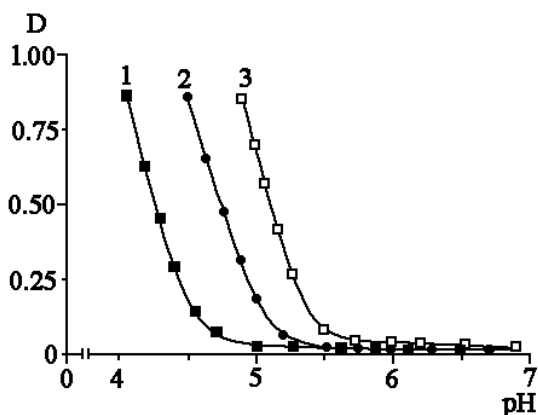
значений, т.е. способствует более эффективному комплексообразованию в данной системе. Наблюдаемые эффекты, очевидно, обусловлены тем, что увеличение концентрации несколько подавляет ионизацию поликислоты и смещают равновесие в сторону образования ИПК, стабилизированных водородными связями.



[СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ]=[ПАК]=0.002 (1); 0.005 (2); 0.01 (3); 0.03 (4); 0.05 (5), мол/л.
Состав СПЛ [ВЭЭГ]:[ВБЭ]=85,3:14,7 мол.%

Рисунок 19 - Зависимость мутности эквимольных смесей водных растворов СПЛ ВЭЭГ:ВБЭ=85,3:14,7 и ПАК от pH среды

Как видно из данных рисунка 20, полученных для системы поливинилметилового эфира (ПВМЭ)-ПАК, с ростом молекулярной массы поликислоты критические величины pH комплексообразования также сдвигаются в область более высоких значений. Это, видимо, обусловлено усилением вклада кооперативного эффекта, а также тем, что с увеличением длины макроцепей снижается степень ионизации поликислоты и возрастает количество неионизированных карбоксильных групп, способных к образованию водородных связей с неионными полимерами.



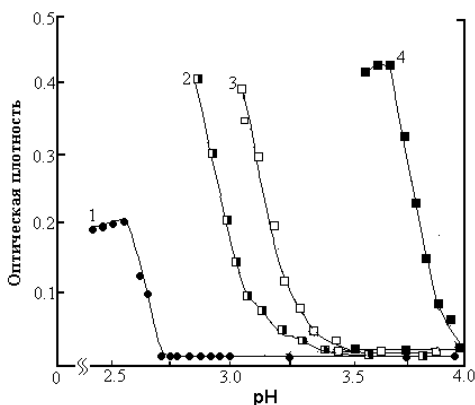
ММ (ПАК) = 250000 (1), 450000 (2), 750000 (3);
 ММ (ПВМЭ) = 60000; $C_{\text{ПОЛИМЕРОВ}} = 0.01 \text{ М}$

Рисунок 20 - Зависимость оптической плотности эквимольных смесей водных растворов ПАК и ПВМЭ от рН среды

Критические значения рН комплексообразования зависят от природы взаимодействующих макромолекул, концентрации и ионной силы, а также присутствия различных веществ в растворе. Величина критического рН комплексообразования может быть использована в качестве количественного критерия способности системы «поликарбоновая кислота – неионогенный полимер» к образованию комплексов в водных растворах. Ее увеличение свидетельствует об усилении способности макромолекул к образованию ИПК.

На рисунке 21 приведены кривые зависимости мутности водных растворов эквимольных смесей ПАК и гомополимера винилового эфира этиленгликоля (ПВЭЭГ), а также ПАК и СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ от рН раствора. Видно, что благодаря присутствию гидрофобных звеньев ВБЭ в макроцепях неионного компонента критические рН комплексообразования находятся в области более высоких значений, чем для смесей на основе ПВЭЭГ. При этом $pH_{\text{Крит.}}$ для системы существенно возрастают при

повышении содержания ВБЭ в составе неионного СПЛ, достигая величины 3,8-4,0.



- 1 – ПВЭЭГ / ПАК; 2 – СПЛ ([ВЭЭГ]:[ВБЭ]=92,1:7,9 мол.%) / ПАК;
 3 - СПЛ([ВЭЭГ]:[ВБЭ]=85,3:14,7 мол.%) / ПАК;
 4 - СПЛ([ВЭЭГ]:[ВБЭ]=78,2:21,8 мол.%) / ПАК;
 Концентрация полимеров = 0,01 моль/л.

Рисунок 21 - Зависимость оптической плотности эквимольярных смесей водных растворов ПВЭЭГ с ПАК (1) и СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ с ПАК (2-4) от pH среды

Аналогичные данные получены для смесей ряда других неионных сополимеров и поликарбоновых кислот, для которых однозначно установлено, что повышение содержания гидрофобного компонента в составе СПЛ сопровождается сдвигом $pH_{крит}$ в область более высоких значений. Таким образом, природа взаимодействующих макромолекул существенным образом сказывается на процессе комплексообразования и на стабильности образующихся ИПК. В водных растворах существенное влияние на устойчивость ИПК оказывают гидрофобные взаимодействия, поэтому гидрофобизация макромолекул способствует процессам комплексообразования. Так, показано, что полиметакриловая кислота (ПМАК), содержащая в своем звене гидрофобные метильные группы, формирует более стабильные комплексы с

неионогенными полимерами, чем полиакриловая кислота. В связи с этим, введение гидрофобных звеньев различной природы в макромолекулы способствует дополнительной стабилизации ИПК. Особенно эффективно гидрофобные взаимодействия проявляются для систем, в которых неионогенный полимер обладает нижней критической температурой растворения (НКТР).

Гидрофобные взаимодействия неполярных групп, как правило, усиливаются с ростом температуры. Однако повышение температуры приводит также к частичному или полному разрушению межмолекулярных водородных связей, что ведет к деструкции поликомплексов. Таким образом, стабильность ИПК в определенном интервале температур определяется балансом сил ведущих к разрушению поликомплексов и к их стабилизации.

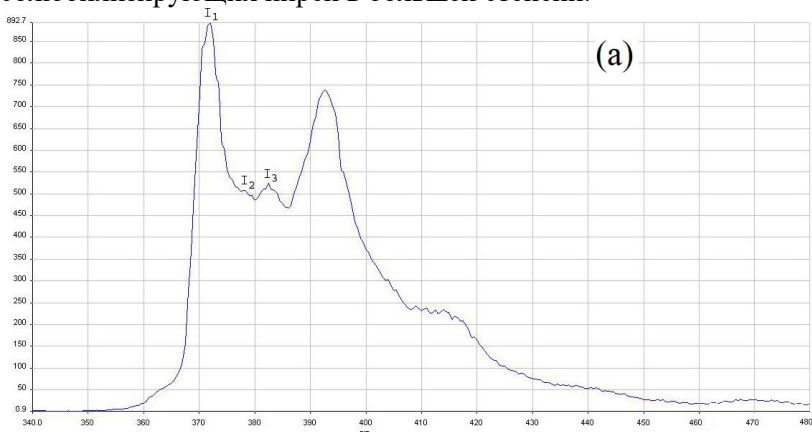
Люминесцентная спектроскопия на сегодняшний день достаточно успешно используется исследователями для выявления особенностей конформационных изменений макромолекул при осуществлении переходов "клубок-глобула", "глобула-стержень" и т.д., механизмов мицелло-образования, процессов солюбилизации, взаимодействия полимеров с поверхностно-активными веществами и т.д. Метод основан на использовании специально вводимых в систему люминесцентных гидрофобных меток - пирена, перилена, антрацена, нафталина и т.д. с сопряженной системой ароматических колец с высокой чувствительностью к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса в окружающей их системе.

Известно, что вследствие гидрофобной природы люминесцентные метки характеризуются низкой растворимостью в воде и могут усиливать гидрофобные взаимодействия между макромолекулами. Так, Sivadasan с соавторами в реакциях комплексообразования с ПАК использовали полиакриламид (ПААМ), меченный пиреном, и показали, что значения $pH_{\text{крит.}}$ для данной системы находятся в области 4.0-5.0. В тоже время в экспериментах по определению $pH_{\text{крит.}}$ для системы ПААМ-ПАК в отсутствие пирена турбидиметрическим методом найдено, что

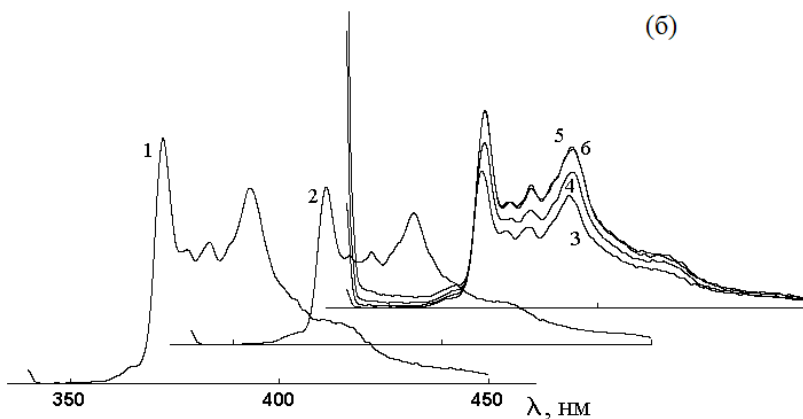
комплексообразующая способность немодифицированного ПААМ достаточно низкая ($pH_{\text{крит.}} 2.5-3.5$). Следовательно, люминесцентные группы, ковалентно связанные с полимером, оказывают заметное влияние на его комплексообразующие свойства. Очевидно, это обстоятельство необходимо учитывать при изучении интерполимерных реакций с помощью люминесцентной спектроскопии.

За последние два десятилетия метод люминесцентной спектроскопии активно использовался при исследовании особенностей образования ИПК между полиэтиленоксидом (ПЭО) и поликарбоновыми кислотами. Однако, в большинстве случаев метки (пирен, бромонафталин, аценафталин и др.) присоединялись к макромолекулам посредством химических связей, что, несомненно, могло влиять на свойства полимеров, в частности, гидрофильно-гидрофобный баланс их макроцепи. Авторами настоящей работы с использованием люминесцентной спектроскопии в присутствии люминофора исследовано влияние pH на образование и структуру поликомплексов ПЭО с ПАК и другими неионными полимерами в водных растворах. При этом были использованы водные растворы пирена с концентрацией 2 μM , что позволило минимизировать эффект влияния молекул органического соединения на комплексообразующую способность полимеров. Кроме того, при такой концентрации в спектре пирена отсутствует пик, ответственный за релаксацию его димерной формы при 474 нм. Из-за наличия в своей структуре сопряженной системы бензольных колец пирен сильно поглощает в УФ-диапазоне и начинает флуоресцировать в области 350-500 нм. О протекании процессов, связанных с изменением полярности среды, принято судить по величине отношения интенсивностей третьего вибрационного пика к первому (I_3 при 373.0 нм, I_1 при 383.5 нм) (рисунок 22, а), полученных из люминесцентных спектров водных растворов веществ в присутствии пирена. I_3/I_1 (далее относительная интенсивность) для пирена, солюбилизированного дистиллированной водой, составляет 0.60-0.64. Увеличение относительной интенсивности, как правило, свидетельствует об усилении гидрофобных взаимодействий в жидкой фазе, что

позволяет использовать данное свойство при изучении реакций полимеров, сопровождающихся блокировкой гидрофильных групп и образованием гидрофобных доменов, солюбилизирующих пирен в большей степени.



[Пирен]₀ = 2 μМ.



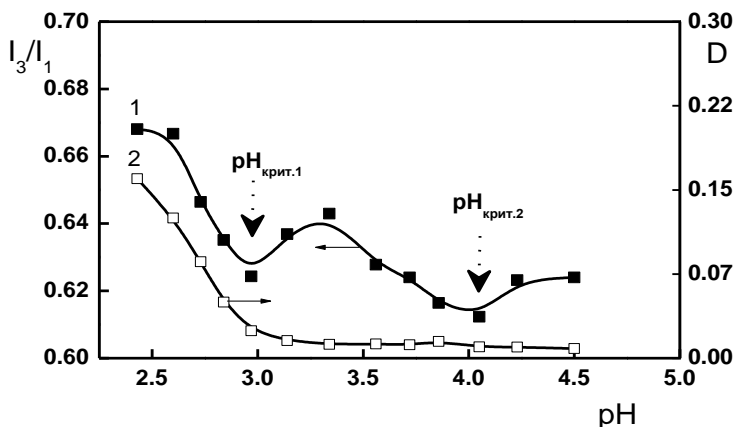
pH 4.15 (1), 3.93 (2), 3.65 (3), 3.32 (4), 2.97 (5), 2.68 (6); [ПЭО]=[ПАК]=0.01 М;
[ПЭО]:[ПАК] = 1:1 мол.; ММ(ПЭО) = 3×10^5 , ММ(ПАК) = 2.3×10^5 .

Рисунок 22 – Спектр люминесценции водного раствора пирена (а) и в присутствии ПЭО и ПАК при изменении pH раствора (б)

На рисунке 22 (б) приведены спектры пирена в системе ПЭО-ПАК эквимолярного соотношения, из которых видно, что в зависимости от рН меняется не только интенсивность соответствующих пиков, но их спектральное распределение. Так, при определенной рН, вероятно, близкой к $pH_{\text{Крит.}}$, происходит сдвиг спектральных полос пирена в область больших длин волн, что, вероятно, связано с резким изменением полярности среды в связи с перестройкой структуры макромолекул ПЭО и ПАК в присутствии пирена и образованием в системе полимер-комплексных структур.

Рисунок 23 демонстрирует зависимость оптической плотности и относительной интенсивности (I_3/I_1) эквимолярного раствора ПЭО с ПАК от рН. Как видно из данных турбидиметрии, при относительно высоких значениях рН раствор остается прозрачным, а при достижении $pH_{\text{Крит.}}$ раствор мутнеет, причем мутность резко увеличивается в узком интервале изменений рН. В тоже время на кривой зависимости I_3/I_1 -рН, полученной из данных люминесцентной спектроскопии, вполне отчетливо проявляются 2 минимума. Видно, что первый минимум соответствует $pH_{\text{Крит.}}$, найденной из данных турбидиметрии (значения меньше на 0.1-0.2 рН по сравнению с данными люминесценции). Ниже $pH_{\text{Крит.}}$ образуются гидрофобные частицы ИПК, солюбилизирующие пирен, при этом, как и следовало ожидать, значения I_3/I_1 увеличиваются.

Сложный переход обнаруживается выше $pH_{\text{Крит.}}$ значения (рН 2,8), найденного из данных турбидиметрии, а именно, при постепенном повышении рН относительная интенсивность сначала падает до минимального значения в области рН=2,9, затем повышается и снова понижается. Можно полагать, что в области рН между двумя минимумами имеет место еще одна перестройка структуры, вероятно, связанная с образованием промежуточных агрегатов ПЭО с ПАК. Из полученных данных видно, что в области второго минимума (рН около 4.0) вероятно формирование ассоциатов с ярко выраженной гидрофильностью, по природе еще более гидрофильных, нежели отдельно взятые полимеры.



$[PЭО] = [PАК] = 0.01 \text{ M}$, $MM(PЭО) = 3 \times 10^5$, $MM(PАК) = 2.3 \times 10^5$.

Рисунок 23 - Влияние рН на относительную интенсивность I_3/I_1 (1) и оптическую плотность (2) эквимольного раствора ПЭО-ПАК

Повышение относительной интенсивности ниже рН 4.0, вероятно, связано с частичной компактизацией ассоциатов. Понижение I_3/I_1 между максимумом и первым минимумом, возможно, связано с высвобождением пирена из-за перестройки ассоциатов при переходе в гидрофобные ИПК, неполярные домены которых способны растворять пирен. Видно, что при $pH > 4.0$ (выше второго минимума), ассоциаты разрушаются и полимеры не взаимодействуют, о чем свидетельствует увеличение I_3/I_1 до значений, характерных для водного раствора пирена в присутствии свободных макромолекул полимеров.

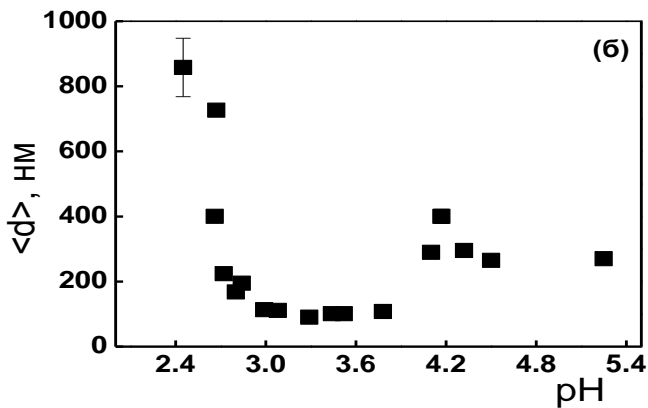
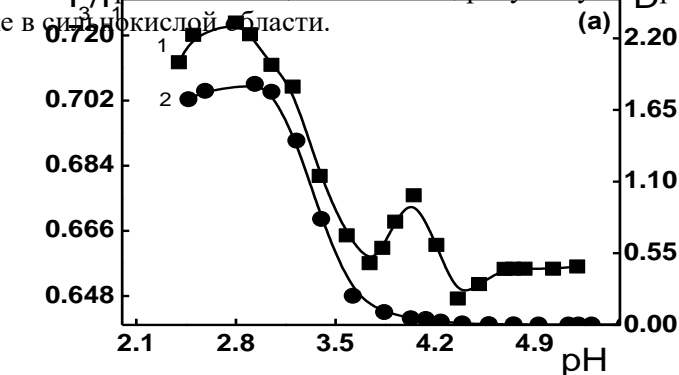
На основании полученных данных можно сделать вывод о существовании нового критического явления, для которого наблюдается переход "гидрофильный ассоциат – физическая смесь полимеров", а в качестве критерия такого перехода может служить величина второй критической рН комплексообразования ($pH_{крит.2}$). Следовательно, можно констатировать, что для систем неионный полимер-ПАК существует два типа критических рН комплексообразования

($pH_{\text{Крит.1}}$ и $pH_{\text{Крит.2}}$), определяющих конформационное состояние комплементарных макромолекул в процессе комплексообразования. Значение $pH_{\text{Крит.1}}$ практически совпадает с $pH_{\text{Крит.}}$ комплексообразования, определяемой из данных турбидиметрии. Значение $pH_{\text{Крит.2}}$ соответствует второму минимуму на кривой зависимости I_3/I_1 - pH , наличие которого свидетельствует о формировании ассоциатов с ярко выраженной гидрофильностью.

С целью дальнейшего изучения возможности реализации интермакромолекулярных переходов при изменении pH методами динамического лазерного светорассеяния и электрофореза изучено влияние pH на средний диаметр $\langle d \rangle$, его полидисперсность и ζ -потенциал частиц поликомплексов на основе ПАК и неионного полимера полидиметилакриламида (ПДМААМ), способного участвовать в реакциях комплексообразования посредством водородных связей.

На рисунке 24а приведены зависимости относительной интенсивности I_3/I_1 и оптической плотности 0.01 М растворов ПДМААМ-ПАК (1:1 мол.) от pH среды. Из полученных данных следует, что величина первой критической pH ($pH_{\text{Крит.1}}$) находится в области 3.75 ± 0.05 , а $pH_{\text{Крит.2}} - 4.25 \pm 0.05$. На рисунке 24б представлены результаты, полученные методом динамического светорассеяния, а именно изменение среднего диаметра $\langle d \rangle$ находящихся в растворе частиц от pH . Видно, что полученные данные соответствуют значениям $pH_{\text{Крит.1}}$ и $pH_{\text{Крит.2}}$, определенным из кривых зависимостей относительной интенсивности и оптической плотности ПДМААМ-ПАК с помощью турбидиметрии и люминесцентной спектроскопии. Так, ниже $pH_{\text{Крит.1}}$ ($pH < 3.75$) диаметр частиц минимален (около 100 нм) и остается практически постоянным вплоть до pH 2.8, далее поликомплексы агрегируют с образованием частиц размером до 900 нм. Из полученных данных видно, что выше $pH_{\text{Крит.1}}$ поликомплексы растворяются, а $\langle d \rangle$ увеличивается снова. Это, как уже указывалось выше, связано с образованием гидрофильных ассоциатов развернутой структуры, гидродинамический радиус которых максимален при pH 4.18 ± 0.05 . При дальнейшем повышении pH ассоциаты начинают

разрушаться вплоть до $pH_{\text{Крит.2}}$, выше которой макромолекулы полимеров находятся в изолированном состоянии друг от друга. Кроме того, это указывает и на то, что не участвующие в комплексобразовании сегменты ПАК присутствуют в растворе даже в сильнокислой области.



$[ПДМААМ]=[ПАК]=0.01$ М; $[ПДМААМ]:[ПАК]=1:1$ мол.; ММ (ПАК) = 4.5×10^5 .

Рисунок 24 – Зависимость I_3/I_1 (1), оптической плотности (2) (а) и среднего диаметра частиц ИПК ПДМААМ-ПАК (б) от pH среды

Это, вероятно, обуславливает постоянство радиуса образующихся частиц ИПК и их агрегационную устойчивость в интервале рН от 3.75 до 2.80. Тем не менее, уменьшение рН увеличивает ζ - потенциал и приближает его к нулю, что также подтверждает образование больших кластерных частиц ИПК. При этом уменьшение рН способствует снижению заряда частиц, что ведет к их агрегации. Кроме того, зависимость ζ - потенциала поликомплексных частиц от рН обнаруживает изломы в области рН_{крит.1} и рН, когда обнаружена потеря агрегационной устойчивости поликомплексов (рН 2.80). Следует ожидать, что существование рН_{крит.2} характерно и для других полимерных пар "неионный полимер-поликарбоновая кислота". Поэтому представляется возможным использовать эту величину, соответствующую переходу "гидрофильный ассоциат-смесь полимеров", в качестве нового критерия комплексообразующей способности полимеров.

Обобщая полученные данные по влиянию рН на структуру частиц поликомплексов на основе неионный полимер-ПАК в водных растворах, можно заключить, что в зависимости от рН возможно существование 3 областей, при которых ПАК и неионный полимер образуют:

- а) гидрофобный ИПК ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{крит.1}}$)
- б) межмакромолекулярный гидрофильный ассоциат (в диапазоне $\text{pH}_{\text{крит.1}} \div \text{pH}_{\text{крит.2}}$)
- в) комплексообразование отсутствует ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{крит.2}}$).

Схематическое изображение данных переходов представлено на рисунке 20.

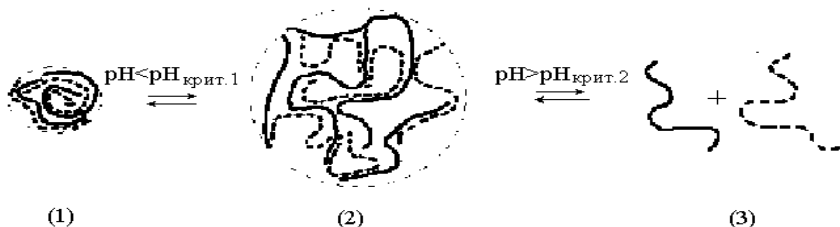


Рисунок 25- Схема переходов между ИПК (1), гидрофильным ассоциатом (2) и не взаимодействующими макромолекулами (3)

В литературе в течение нескольких десятилетий продолжал оставаться дискуссионным вопрос о влиянии ионной силы растворов на стабильность ИПК, образованных водородными связями. Так, по мнению одних авторов введение низкомолекулярного электролита в водный раствор сопровождается снижением стабильности образующегося ИПК, в других работах, напротив, сообщается о том, что увеличение ионной силы способствует комплексообразованию.

С использованием $pH_{\text{крит.}}$ в качестве количественного критерия способности полимеров к комплексообразованию нами систематически исследовано влияние ионной силы на интерполимерные взаимодействия ПАК с рядом неионных полимеров.

Таблица 1. Величины $pH_{\text{крит.}}$, определенные для эквимольного соотношения компонентов в системе неионный полимер - ПАК (концентрация полимеров 0.01 моль/л)

Система	$pH_{\text{крит.}}$ бессолевого раствора	$pH_{\text{кр.}}$ в присутствии 0.05 моль/л NaCl
ПАК-ПВЭЭГ	2.45±0.05	2.97±0.05
ПАК-ГЭА	2.65±0.05	3.22±0.05
ПАК-ПВС	2.67±0.05	3.21±0.05
ПАК-ПААМ	2.90±0.05	3.54±0.05
ПАК-ПЭО	2.97±0.05	3.53±0.05
ПАК-ГЭЦ	2.85±0.05	3.08±0.05
ПАК-ПДМААМ	3.29±0.05	3.59±0.05
ПАК-МЦ	3.00±0.05	3.22±0.05*
ПАК-ПВЭДЭГ	3.10±0.05	3.85±0.05**
ПАК-ВЭЭГ-ВБЭ (I)	3.02±0.05	3.28±0.05
(II)	3.24±0.05	3.48±0.05
ПАК-ГПЦ	3.66±0.05	3.52±0.05
ПАК-ПИПААМ	4.60±0.05	4.17±0.05
ПАК-ПВМЭ	4.85±0.05	4.08±0.05
ПАК-ПВП	4.85±0.05	4.13±0.05

*- концентрация NaCl 0.025 моль/л

** - концентрация NaCl 0.1 моль/л

При этом установлено, что все изученные полимеры можно разделить на 2 группы. Первую составляют полимеры, для которых повышение ионной силы при комплексообразовании с ПАК сопровождается сдвигом $pH_{крит.}$ в область больших значений, что связано с усилением комплексообразующей способности полимеров. В данную группу входят гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ), метилцеллюлоза (МЦ), полиакриламид (ПААМ), полидиметилакриламид (ПДМААМ), полиэтиленоксид (ПЭО), поливиниловый спирт (ПВС), ПВЭЭГ, поливиниловый эфир диэтиленгликоля (ПВЭДЭГ), полигидроксипропилакрилат (ПГЭА), СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ, СПЛ ВЭДЭГ-ВБЭ, СПЛ ГЭА-ВБЭ. Для второй группы полимеров - гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), поли-N-изопропилакриламид (НИПААМ), ПВМЭ, поли-N-винилпирролидон (НВП) добавление солей в растворы ИПК приводит к понижению $pH_{крит.}$, что указывает на ослабление полимер-полимерных взаимодействий.

В таблице 1 представлены данные по определению численных значений $pH_{кр.}$ для систем ПАК-неионный полимер при концентрации полимеров в смеси 0.01 моль/л и соответствующих молекулярно-массовых характеристиках в отсутствии низкомолекулярного электролита, а также при наличии в системе NaCl с концентрацией 0.05 моль/л. Анализ полученных данных позволяет четко разделить полимеры с высокой и низкой комплексообразующей способностью, о чем свидетельствуют соответствующие значения $pH_{крит.}$ К наименее комплексообразующим полимерам можно отнести ПВЭЭГ и ПГЭА, к наиболее комплексообразующим – поли-НИПААМ, ПВМЭ и поли- N ВП (ПВП). При этом повышение ионной силы раствора способствует повышению комплексообразующей способности полимеров для слабозаимодействующей системы и снижению устойчивости ИПК в сильновзаимодействующих системах.

Рассмотрим вероятные причины двойственного влияния ионной силы на комплексообразующую способность приведенных выше полимеров по отношению к ПАК. Как отмечалось выше, введение солей в систему неионный полимер – ПАК - растворитель сопровождается двумя конкурирующими

процессами: дополнительной диссоциацией карбоксильных групп ПАК и ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к полимерам. Первый фактор является неблагоприятным, так как лишь недиссоциированные функциональные группы ПАК могут участвовать в формировании водородных связей. Напротив, второй фактор усиливает гидрофобные взаимодействия в водной среде, что способствует дополнительной стабилизации поликомплексов. Очевидно, что в зависимости от pH среды может доминировать тот или иной фактор.

Как отмечалось выше, для первой группы полимеров, которые способны формировать ИПК только в сильноокислых средах, присутствие низкомолекулярных солей способствует комплексообразованию. Речь идет об изменении качества растворителя по отношению к полимерным компонентам поликомплексов в сторону исключения контактов полимер-растворитель и, как следствие, усиления гидрофобных взаимодействий. Принимая во внимание условия формирования ИПК, т.е. кислотность раствора и пренебрежительно малое количество присутствующих вдоль макроцепей карбоксилат-анионов, роль диссоциации карбоксильных групп ПАК в протекании интерполимерной реакции в данных условиях становится незначительной. Таким образом, очевидно, что фактор гидрофобизации частиц ИПК в присутствии низкомолекулярных солей является доминирующим.

При рассмотрении второй группы полимеров, обладающих высокой комплексующей способностью по отношению к ПАК и характеризующимися высокими значениями $pH_{кр.}$, очевидно доминирует фактор, связанный с дополнительной диссоциацией карбоксильных групп ПАК и уменьшением способности поликислоты к комплексообразованию. Как видно из таблицы для второй группы полимеров $pH_{крит.}$ лежит в области 4.65-4.85 (за исключением ГПЦ), что близко к константе диссоциации ПАК. Следовательно, что в структуре ПАК имеется определенное количество карбоксилат-анионов, неспособных участвовать в образовании водородных связей. Введение полиэлектролитов усиливает диссоциацию карбоксильных групп поликислоты и

поэтому для достижения требуемого количества COOH-групп, способных принимать участие в образовании водородных мостиков, требуется более низкий показатель кислотности среды. По-видимому, превалирование эффекта влияния гидрофобных взаимодействий на стабильность ИПК в данных условиях теряет свою силу. Тем не менее, следует отметить, что именно сильногидрофобизированные участки в структуре ПИПААМ, ПВМЭ, ПВП и ГПЦ за счет дополнительного вклада гидрофобных взаимодействий позволяют достигать минимального количества карбоксильных групп ПАК, принимающих участие в образовании водородных связей, а это, в свою очередь, делает структуру ИПК чувствительной к изменению ионизационного равновесия в макромолекуле поликислоты. Очевидно, что формируемая водородная сетка ИПК является достаточно лабильной структурой, а введение электролитов вызывает ее разрушение.

В работе исследовано влияние температуры на водные растворы поликомплексов компактной структуры и гидрофильных ассоциатов ПАК с различными неионными полимерами. Показано, что повышение температуры способствует усилению комплексообразующей способности поликарбоновой кислоты по отношению к неионным полимерам с относительно высокой гидрофобностью (гидроксипропилцеллюлоза, сополимер винилового эфира этиленгликоля с винилбутиловым эфиром, поли-N,N-диметилакриламид) и частичную дестабилизацию поликомплексов образованных неионными полимерами с высокой гидрофильностью (гидроксиэтилцеллюлоза, поливиниловый эфир этиленгликоля, полиакриламид). Для систем ПАК-неионный полимер, в которых последний проявляет нижнюю критическую температуру растворения и образует гидрофильные ассоциаты в водных растворах, повышение температуры вызывает конформационный переход «гидрофильный ассоциат-ИПК компактной структуры». Показано, что характер влияния температуры на смещение равновесия "разрушение водородных связей – усиление гидрофобных взаимодействий" в ИПК и гидрофильных

ассоциатах может меняться в зависимости от рН (степень ионизации поликислоты) и молекулярной массы полимеров.

Формирование поликомплексов возможно также в органических и смешанных растворителях. Использование органических растворителей позволяет вовлечь в процесс комплексообразования большое число новых макромолекулярных пар, многие из которых являются полимерами, производимыми в промышленных масштабах. Известны ИПК, полученные в метаноле, этаноле, диметилформамиде (ДМФА), тетрагидрофуране, диоксане, 1,2-дихлорэтаноле, 2-бутаноле, метилэтилкетоне, толуоле, 1-нитропропане, этиленгликоле и других растворителях, а также в водно-органических смесях.

Классическими исследованиями по влиянию природы растворителя на образование ИПК являются работы Tsuchida E. с соавторами, в которых предложено рассматривать интерполимерные реакции как конкурирующие взаимодействия в тройной системе: полимер 1 – полимер 2 – растворитель. Образование ИПК происходит лишь в том случае, когда взаимодействия полимер 1 – полимер 2 преобладают над взаимодействиями макромолекул с растворителями. В дальнейшем предложено учитывать также возможность образования внутримолекулярных водородных связей, которые также препятствуют комплексообразованию. Таким образом, движущая сила комплексообразования может быть выражена следующим уравнением:

$$E_{\text{комплекс}} = E_{\text{полимер-полимер}} - E_{\text{полимер-растворитель}} - E_{\text{самоассоциация}},$$

где $E_{\text{комплекс}}$ – энергия интерполимерного взаимодействия, $E_{\text{полимер-полимер}}$ – энергия взаимодействия полимер 1 – полимер 2, $E_{\text{полимер-растворитель}}$ – энергия взаимодействия полимер – растворитель и $E_{\text{самоассоциация}}$ – энергия самоассоциации. В случае если $E_{\text{самоассоциация}}$ сравнима с $E_{\text{полимер-полимер}}$ и $E_{\text{полимер-растворитель}}$, часть мономерных звеньев полимера связана внутримолекулярными водородными связями, что способствует формированию дефектных комплексов, содержащих петли, а состав ИПК отклоняется от эквимольного. Так, для полимеров с

высокой склонностью к самоассоциации необходимо более сильное полимер-полимерное взаимодействие при образовании интерполимерных комплексов. В случае, если используется растворитель, в котором величина $E_{\text{полимер-растворитель}}$ достаточно высока, то внутримолекулярная ассоциация может быть разрушена и образуется комплекс с составом, близким к эквимольному.

Добавление сильных протонакцепторных и протодонорных растворителей к растворам ИПК приводит к их разрушению. При этом в зависимости от стабильности поликомплексов полное разрушение достигается при различном содержании такого растворителя в системе. Следовательно, концентрацию добавленного органического растворителя, при которой происходит разрушение ИПК, можно рассматривать как критерий стабильности поликомплекса. Простым и удобным способом определения такой пороговой концентрации добавленного растворителя является метод турбидиметрии. Как правило, при простом разбавлении растворов ИПК наблюдается линейное снижение оптической плотности в соответствии с законом Бугер-Ламберта-Бэра (рис. 26, кривая 1):

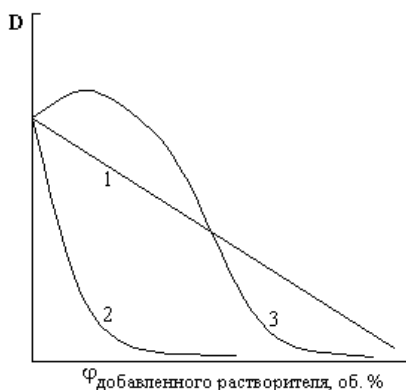


Рисунок 26 - Влияние добавок органического растворителя на устойчивость поликомплекса

Такая зависимость свидетельствует об устойчивости поликомплекса к разбавлению. При добавлении растворителя, разрушающего ИПК, как правило, происходит резкое нелинейное снижение оптической плотности вплоть до полного исчезновения мутности (рис. 26, кривая 2). В некоторых случаях небольшие добавки деструктирующего растворителя сначала стабилизируют ИПК, способствуя дальнейшей агрегации частиц поликомплекса и повышению оптической плотности. Однако с дальнейшим его добавлением наблюдается резкое снижение мутности и разрушение ИПК (рис. 26, кривая 3).

3.4 Стереоконплексы

Стереоконплексы формируются при взаимодействии стереорегулярных полимеров. Этот класс поликонплексов является малоисследованным и к настоящему времени включает в себя лишь несколько систем. Известны поликонплексы между синдио- и изотактическим полиметилметакрилатом (синдио-ПММА и изо-ПММА, соответственно), изо-ПММА и синдио-ПМАК, изотактическими поли(L-лактидом) и поли(D-лактидом).

Стереоконплексы могут быть получены как путем смешения разбавленных и концентрированных растворов стереорегулярных полимеров, так и путем матричной полимеризации. Возможность их образования сильно зависит от природы используемого растворителя. Так, различают *сильно конплексообразующие*, *слабо конплексообразующие* и *неконплексообразующие растворители*. Для системы синдио-ПММА – изо-ПММА сильно конплексообразующими растворителями являются диметилформамид и ацетон, в которых при образовании стереоконплексов наблюдается помутнение растворов и осаждение. К слабо конплексообразующим относятся неполярные ароматические растворители, такие как бензол и толуол. В таких системах наблюдается образование стереоконплексов в виде гелевых частиц. К неконплексообразующим относятся хлороформ и дихлорметан. В них стереоконплексы не образуются, поскольку указанные растворители имеют высокую способность к сольватации макроцепей обоих полимеров.

Рядом методов физико-химического анализа показано, что они имеют кристаллическую природу и основными движущими силами комплексообразования являются ван-дер-ваальсовы взаимодействия между сложноэфирными группами изо-ПММА и α -метильные группы синдио-ПММА. На рисунке 27 показана структура стереокомплекса изо- и синдио- ПММА.

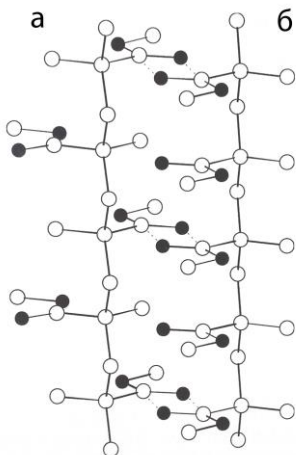


Рисунок 27 - Схема строения стереокомплекса между изо- (а) и синдио (б) полиметилметакрилата. ● - атомы кислорода, ○ - атомы углерода

Образование стереокомплексов обнаружено также для стереоизомеров ПММА-ПМАК, поли-L-лактид - поли-D-лактид и др.

Прочность стереокомплексов зависит от природы растворителей, которые условно поделены на три группы:

1. сильно комплексующие – ДМФА, ацетонитрил
2. слабо комплексующие – бензол, толуол, диоксан
3. некомплексующие – хлороформ, дихлорэтан

На процесс комплексообразования также сильно влияет температура. Интересно отметить, что возможно получение стереокомплексов путем матричной полимеризации, например ММА в присутствии стереоизомера ПММА. Если матрица имеет синдиоструктуру, то на ней образуется полимер изо-

структуры, который взаимодействует с матрицей с формированием стереокомплекса.

Известны также ассоциаты полимеров, стабилизированные гидрофобными взаимодействиями (рис. 28).

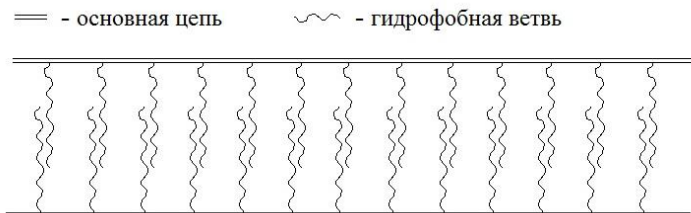


Рисунок 28 - Интерполимерный комплекс стабилизированный гидрофобными взаимодействиями

Получены интерполимерные комплексы между одноименно заряженными полиэлектролитами, стабилизированные медиаторами, в качестве которых могут выступать болаформные или другие ионы (рис. 29).

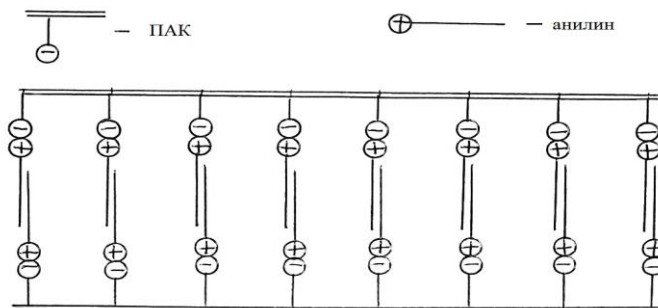


Рисунок 29 - Интерполимерный комплекс с медиатором, стабилизированный гидрофобными взаимодействиями

3.5 Комплексы с переносом заряда

По современным представлениям к комплексам с переносом заряда (КПЗ) относятся соединения, образующиеся

при взаимодействии двух валентно насыщенных молекул донора (Д) и акцептора (А) электронов. Донор обладает достаточно высокой в энергетическом отношении заполненной молекулярной орбиталью и низким потенциалом ионизации, акцептор – достаточно низкой вакантной молекулярной орбиталью и значительным сродством к электрону. При переносе заряда от донора к акцептору образуется межмолекулярная донорно-акцепторная связь.

Свойства и строение КПЗ в значительной степени зависят от того, какие орбитали доноров и акцепторов участвуют в образовании межмолекулярной связи. Этот принцип положен в основу классификации КПЗ, согласно которому, все доноры подразделяются по структурному признаку на три группы: n , σ , π . Наиболее высокой в энергетическом отношении орбиталью у первых является n - неподеленная пара электронов гетероатома (R_2O , R_2S , R_3N и др.), у вторых – пара электронов σ -связи ($R-Hal$), у третьих - π -пара электронов ненасыщенных и ароматических соединений.

Акцепторы также подразделяются на три группы: ν , σ , π . Наиболее низкой молекулярной орбиталью у первых является вакантная ν -валентная орбиталь атома металла (галогениды металлов, некоторые металлоорганические соединения), у вторых - σ -связывающая орбиталь (I_2 , ICl , Br_2 и др.), у третьих - π -система связей (ароматические и ненасыщенные соединения с элеткроакцепторными заместителями). Типичные органические акцепторы в основном относятся к третьей группе: нитропроизводные углеводородов, ангидриды и хлорангидриды ди- и поликарбоновых кислот, цианпроизводные углеводородов, а также хиноны и их производные. Типичные органические доноры входят во все три группы вышеупомянутой классификации. Сочетание этих типов соединений дает все разнообразие донорно-акцепторных комплексов: $\nu\nu$ ($R_2O \cdot MX_3$), $\sigma\nu$ ($RX \cdot MX_3$), $n\pi$ ($R_2O \cdot ArH$), $\sigma\sigma$ ($RX \cdot I_2$), $n\sigma$ ($R_2O \cdot I_2$), $\sigma\pi$ ($RX \cdot ArH$), $\pi\nu$ ($ArH \cdot MX_3$), $\pi\sigma$ ($ArH \cdot I_2$) и $\pi\pi$ ($Ar_1H \cdot Ar_2H$).

КПЗ подразделяются на сильные и слабые. Чем слабее донорные и акцепторные свойства у компонентов, тем меньше выигрыш энергии при их взаимодействии и меньше доля

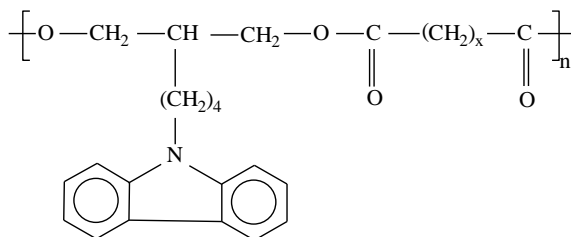
перенесенного заряда, а следовательно, тем слабее комплекс. В случае очень сильных доноров и акцепторов возможен полный перенос электрона от донора к акцептору в основном состоянии с образованием соединений, которые называют сильными комплексами или ион-радикальными солями.

Полимерные КПЗ в большинстве случаев представлены комплексами макромолекула – низкомолекулярное вещество. Все известные полимеры-доноры удобно классифицировать по принципу структуры звена:

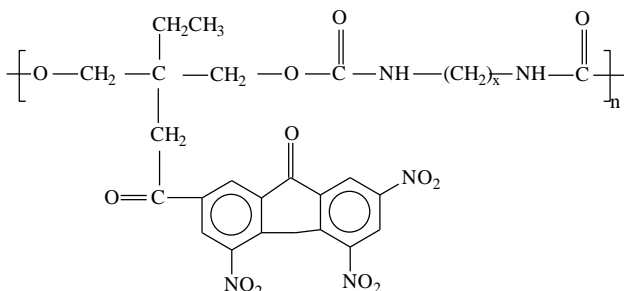
1. Полистирол и его производные.
2. Полимеры с ароматическими ядрами в боковой цепи.
3. Полимеры с гетероатомом (как правило, атом азота).
4. Полимеры с системой сопряжения в макроцепи.

В качестве наиболее распространенных низкомолекулярных акцепторов могут быть упомянуты производные бензохинона, 1,3,5-тринитробензол, перхлорат серебра, молекулярный бром и иод, тетрацианэтилен и др.

Полимер-полимерные КПЗ являются наименее исследованной группой комплексов из-за трудностей синтеза электроноакцепторных полимеров. Одной из известных полимерных пар, формирующих КПЗ являются макромолекулы следующего строения:



Электронодонорный полимер



Электронноакцепторный полимер

Наиболее характерным признаком образования КПЗ является появление в электронном спектре полосы переноса заряда дополнительно к полосам поглощения исходных компонентов. Однако рассмотрение методов исследования КПЗ в растворах выявляет сложность изучения равновесных реакций комплексообразования в полимерных системах, где, кроме обычных для низкомолекулярных комплексов явлений (контактный перенос заряда), проявляется специфика поведения цепных молекул (изменение конформации макромолекул, подвижности макроцепей и т.п.).

Литература к главе 3:

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. - Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
2. Bekurov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. 1981. V.41. - P.99.
3. Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. 1982. 45. - P.1.
4. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // Высокомолек. соед. 1979. Т.21А. № 2. - С.244.
5. Самсонов Г.В. Полимерные комплексы, включающие синтетические полиэлектролиты и физиологически активные компоненты // Высокомолек. соед. - 1979. - Т.21, № 4. - С.723.
6. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов // Успехи химии. 1982, Т.LI. № 9. - С.1447.
7. Нуркеева З.С., Мун Г.А., Хуторянский В.В. Интерполимерные комплексы полимеров виниловых эфиров гликолей и композиционные материалы на их основе // Высокомолек. соед. 2001. Т.43Б. № 5. - С.925-935.

8. Хуторянский В.В., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е. Межмакромолекулярные комплексы. I. Комплексы поликарбоновых кислот с протонакцепторными неионогенными полимерами в водных растворах // Вестник КазГУ. Сер. хим. 1998. № 10 (2). - С.64.
9. Kabanov V.A. The cooperative interactions of complementary synthetic macromolecules in solutions // *Macromol. Chem. Plenary and Main Lectures. Int. Symp. Macromol., Helsinki.* 1972. - P.121.
10. Bell C.L., Peppas N.A. Biomedical membranes from hydrogels and interpolymer complexes // *Adv. Polym. Sci.* 1995. V.122. P.125.
11. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. Interpolymer complexation and miscibility enhancement by hydrogen bonding // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V.146. - P.121.
12. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Изумрудов В.А. Синтетические полиэлектролиты как регуляторы ферментативных реакций. Сб. Итоги науки и техники. Биотехнология. Т.4. -М., 1987. - С.159.
13. Передерева С.И., Орлов И.Г., Черкашин М.И. Полимерные комплексы с переносом заряда // *Успехи химии*, 1975, Т. XLIV, № 4. - С.602-621.
14. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Interpolymer complexes of copolymers of vinyl ether of diethyleneglycol with poly(acrylic acid) // *Colloid Polym. Sci.*- 2002. 280. - P.282-289.
15. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Критические явления при образовании интерполимерных комплексов // *Вестн. АН КазССР.* 1989. № 10. - С.43-47.
16. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. Interpolymer complex between poly(ethylene oxide) and poly(carboxylic acid) // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*- 1975.- V.13, № 7. - P.1505-1514.
17. Baranovsky V., Petrova T., Rashkov I. Complex formation between poly(methacrylic acid) and poly(propylene glycol) in aqueous solutions // *Eur. Polym. J.* 1991. V.27. - P. 1045.
18. Nurkeeva Z. S., Mun G. A., Khutoryanskiy V. V. Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials (Review)// *Polymer Sci., T.43B, №3.* - С.146-155, 2001.
19. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B. Effect of copolymer composition on interpolymer complex formation of (co)poly (vinil ether)s with poly(acrylic acid) in aqueous and organic solutions // *Macromol. Rapid Commun.*-2000.-V.21.7.-P.381-384.
20. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. Complex formation of methylcellulose with poly(acrylic acid) // *Polym. Int.* 2000. 49: 867-870.
21. Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Bitekenova A.B. Complexation of Poly(acrylic acid) with Poly(vinyl methyl ether) in the Presence of Inorganic Salts and Lidocaine Hydrochloride // *Polymer Science, Ser. B*, 2003, V. 45, No. 11–12. - P. 365–369.
22. Nurkeeva Z. S., Mun G. A, Khutoryanskiy V. V., Kan V. A., Sergaziyev A. D., Shaikhutdinov E. M. Effect of Hydrophobic Interactions on Complexing Be-

havior of Vinyl Ether Copolymers // *Polymer Sci.* 2001. B, T.43, №10. - C.1867-1872.

23. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyevev A.D. Interpolymer complexes of copolymers of vinyl ether of diethyleneglycol with poly(acrylic acid) // *Colloid Polym Sci.* 2002. 280, 3. – P. 282-289

24. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Akhmetkalieva G.T., Shmakov S.N., Khutoryanskiy V.V., Lee S.C., Park K. Novel Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymer based on 2-hydroxyethyl acrylate and Vinyl Butyl Ether and Their Interactions with Poly(acrylic acid) // *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2006, V. 44. - P. 195-204.

25. Olea A.F., Thomas J.K. Fluorescence studies of the conformational changes of poly(methacrylic acid) with pH // *Macromolecules-* 1989.- V.22. - P.1165-1169.

26. Amiji, M. M. Pyrene fluorescence study of chitosan self-association in aqueous solution // *Carbohydrate Polymers* - 1995. - V.26. - P.211–213

27. Turro N.J., Kuo P.L. Fluorescence probes for aqueous solutions of nonionic micelles // *Langmuir*- 1985. - V.1. - P.170-172.

28. Evertsson H., Nilsson S. Microstructures formed in aqueous solutions of a hydrophobically modified nonionic cellulose derivative and sodium dodecyl sulfate: a fluorescence probe investigation // *Carbohydrate Polymers* - 1999. - V.40. - P.293–298.

29. Song L., Liang D., Chen Z., Fang D., Chu B. DNA sequencing by capillary electrophoresis using mixtures of polyacrylamide and poly(N,N-dimethylacrylamide) // *J. Chromatography A.*– 2001.– V. 915.– P. 231-239.

30. Neumann M. G., Schmitt C.C., Iamazaki E.T. A fluorescence emission study of the formation of induced premicelles in solutions of polyelectrolytes and ionic surfactants // *J. Colloid. Interface Sci.* - 2003. - V.264. - P.490–495.

31. Rangarajan B., Coons L.S., Scranton A.B. Characterization of hydrogels using luminescence spectroscopy // *Biomaterials* - 1996. - V.17. - P.649-661

32. Sivadasan K., Somasundaran P., Turro N.J. Fluorescence and viscometry of complexation of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide) and hydrolysed poly(acrylamide) // *Colloid Polym. Sci.* - 1991. - V.269. - P.131-137.

33. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sarybaeva G.S., Dubolazov A.V. pH-effects in the complex formation of polymers I. Interaction of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide) // *Eur. Polym. J.* - 2003. - V.39. - P.1687–1691.

34. Chen H.L., Morawetz H. Characterization of polymer miscibility by fluorescence techniques. Blends of styrene copolymers carrying hydrogen bond donors with polymethacrylates // *Macromolecules* - 1989. - V.22. - P.159-.

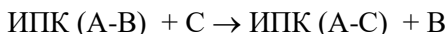
35. Oyama H.T., Tang W.T., Frank C.W. Effect of hydrophobic interaction in the poly(methacrylic acid)/pyrene-end-labeled poly(ethylene glycol) complex // *Macromolecules* - 1987. - V.20. - P.1839-1847.

36. Khutoryanskiy V.V., Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A. pH Effects in the Complex Formation and Blending of Poly(acrylic acid) with Poly(ethylene oxide), *Langmuir*, 2004, 20, 3785-3790.

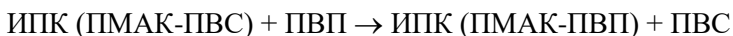
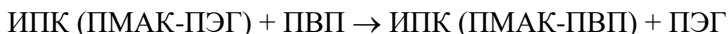
37. Kalyanasundaram, K., & Thomas, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems // *J. Am. Chem. Soc.* - 1977. - V.99. - P.2039–2044
38. Oyama H.T., Tang W.T., Frank C.W. Complex formation between poly(acrylic acid) and pyrene-end-labeled poly(ethylene glycol) in aqueous solution // *Macromolecules* - 1987. - V.20. - P.474-480.
39. Turro N.J., Caminati G., Kim J. Phosphorescence from a bromonaphthalene lumophore as a photophysical probe of polymer conformation and interpolymer interactions // *Macromolecules* - 1991. - V.34. - P. 4054-4060.
40. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. Комплексообразование в водных растворах смесей полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом и его сополимерами // *Высокомолек. соед.* 1989. Т.31.А. № 8. -С.1691-1697.
41. Staikos G., Tsitsilianis C. Viscometric investigation of poly(acrylic acid) – polyacrylamide interpolymer association // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V.42. - P.867-872.
42. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziev A.D. Complex formation between poly(vinyl ether of diethyleneglycol) and polyacrylic acid. I.Effect of low molecular salts and phenols additives // *Eur.Polym.J.*-2001.-V.37.6.-P.1233-1237.
43. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. Interpolymer complexes of methylcellulose with polycarboxylic acids in aqueous solutions // *Polymer Science B*, 3-4. - P.73-76 (2001).
44. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryansky V.V. Interpolymer complexes of water-soluble nonionic polysaccharides with polycarboxylic acids and their applications (Review) // *Macromol. Biosci.* 2003, 3, 283-295.
45. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., V. V. Khutoryanskiy V. V., Dubolazov A.V. Effect of pH and Ionic Strength on Complex Formation between Poly(acrylic acid) and Hydroxyethyl Cellulose in Aqueous Solutions // *Polymer Science, Ser. B*, 2003, Vol. 45, No. 11–12, 3. 361–364.
46. Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Dubolazov A.V. pH and salt effects on interpolymer complexation via hydrogen bonding in aqueous solutions // *Polym. Int.*, 2004, V. 53. - P. 1382-1387.
47. Khutoryanskiy V.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Dubolazov A.V. Effect of temperature on aggregation/dissociation behavior of interpolymer complexes stabilized by hydrogen bonds // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, V. 93. - P.1946-1950.
48. Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Design of Mucoadhesive Polymeric Films Based on Blends of Poly(acrylic acid) and (Hydroxypropyl)cellulose // *Biomacromolecules*, 2006, 7. – P. 1637-1643.

Глава 4. ПРОЦЕССЫ ЗАМЕЩЕНИЯ И ОТБОРА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

В тройных системах, содержащих кроме взаимодействующих макромолекул, соединения, конкурирующие за связывание с одним из полимеров, возможно протекание процессов замещения согласно следующей схеме:

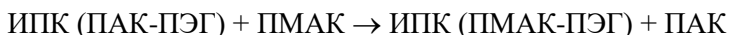


Например, если предварительно сформировать поликомплексы ПМАК-ПЭГ или ПМАК-ПВС, то при введении в их растворы ПВП, последний, как более сильный комплексообразователь, замещает ПЭГ или ПВС в поликомплексах, т.е. имеют место реакции:



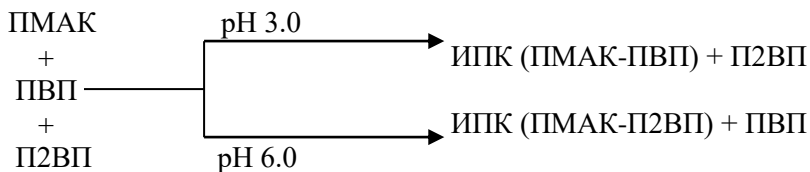
При этом избирательность связывания ПМАК уменьшается в ряду: ПВП>ПЭГ>ПВС.

Более гидрофобная кислота ПМАК может вытеснить из поликомплекса менее гидрофобную:



Данная реакция эндотермична и сопровождается выигрышем энтропии растворителя – воды. Это объясняется тем, что определяющую роль в стабилизации ИПК играют гидрофобные взаимодействия.

Важную роль в селективном интерполимерном взаимодействии может играть рН среды. Например, в системе, содержащей ПМАК, ПВП и поли-2-винилпиридин (П2ВП) в зависимости от рН могут образовываться разные поликомплексы:



В кислой среде слабая поликислота ПМАК находится преимущественно в неионизованной форме, что создает условия для формирования комплексов ПМАК-ПВП, стабилизированных главным образом водородными связями. В нейтральной среде и поликислота ПМАК, и полиоснование П2ВП частично заряжены, поэтому образуется ПЭК, стабилизированный электростатическими взаимодействиями. В щелочной среде, в которой ПМАК полностью ионизована, а слабое основание не заряжено, образование как ПЭК, так и ИПК, стабилизированного водородными связями, невозможно, т.е. интерполимерной реакции не происходит. Таким образом, pH среды существенно влияет, как на способность полимерных цепей вступать в реакции друг с другом, так и на природу взаимодействий, стабилизирующих ИПК.

В реакции между ПМАК и смесью двух фракций ПЭГ, имеющих различные молекулярные массы (ПЭГ₁ и ПЭГ₂) принимает участие более высокомолекулярная фракция (ПЭГ₁):



Структурная комплементарность взаимодействующих макромолекул также является одним из факторов, определяющих характер селективного интерполимерного взаимодействия. В системе, содержащей ПМАК, П2ВП и поли-4-винилпиридин (П4ВП) протекает следующая реакция:



Комплексы ПМАК-П2ВП и ПМАК-П4ВП могут быть одновременно стабилизированы как электростатическими взаимодействиями, так и водородными связями. Однако в случае системы ПМАК-П2ВП образование водородных связей является менее вероятным из-за стерических затруднений.

Таким образом, процессы замещения, вытеснения и отбора в тройных системах определяются следующими параметрами:

1. Природой взаимодействующих компонентов (протонодонорная и протоноакцепторная способность полимеров, гидрофобно-гидрофильный баланс и др.).
2. Длиной макромолекул.
3. Структурной комплементарностью полимерных цепей.
4. Внешними условиями (рН, ионная сила, температура, природа растворителя и др.).

Литература к главе 4:

1. Abe K., Koide M., Tsuchida E. Selective complexation of macromolecules // *Macromolecules*. 1977, 10, 6. - P. 1259-1264.
2. Кабанов В.А., Паписов И.М. комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // *Высокомолек. соед. А.*, 1979, Т.21, № 2. - С.243-281.
3. Papisov I.M., Litmanovich A.A. Molecular "recognition" in interpolymer interactions and matrix polymerization // *Adv. Polym. Sci.* 1989. V.90. - P.140
4. Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Равновесие интерполиэлектролитных реакций и явление молекулярного «узнавания» в растворах интерполиэлектролитных комплексов // *Успехи химии*. 1991. Т.60. № 7. - С.1570.
5. Кабанов В.А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектролитных комплексов (обзор) // *Высокомолек. соед.* 1994. Т.36. № 2. - С.183.

Глава 5. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ГИДРОГЕЛЬ – РАСТВОР ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА

Значительный интерес представляет исследование интерполимерных взаимодействий с участием сетчатых полимеров, т.е. взаимодействий протекающих на границе раздела фаз гидрогель - раствор линейного полимера. При комплексообразовании гидрогелей с различными высоко- и низкомолекулярными веществами происходит сильное уменьшение его объема. Такие взаимодействия привлекают внимание исследователей по нескольким причинам. Во-первых, сильнонабухающие гидрогели представляют собой систему, легко реагирующую на изменения внешних условий, поэтому, все превращения, происходящие в ходе комплексообразования в большинстве случаев видны даже невооруженным глазом. Во-вторых, образующиеся в результате таких взаимодействий гель-полимерные комплексы могут быть перспективными для инкапсуляции лекарственных препаратов.

Процессы комплексообразования в системе гидрогель-раствор линейного полимера могут быть условно подразделены на 3 категории:

1. Полиэлектrolитный гидрогель – раствор противоположно заряженного линейного полиэлектролита;
2. Неионный гидрогель – раствор линейной поликарбоневой кислоты;
3. Полиэлектrolитный гидрогель – раствор неионного линейного полимера.

В первом случае в результате интерполимерной реакции образуется комплекс, стабилизированный электростатическими взаимодействиями. При этом на поверхности геля образуется четко дифференцированный опалесцирующий слой полиэлектролитного комплекса. Резкая граница ПЭК - гель в ходе процесса продвигается внутрь изначально прозрачного геля, так, что слой ПЭК постепенно утолщается. При достаточном количестве линейных полиионов в окружающем растворе весь исходный гель превращается в ПЭК. Образование ПЭК сопровождается значительным (до двух порядков)

уменьшением объема образца. Состав ПЭК не зависит от концентрации полиионов в растворе и остается постоянным в ходе реакции. Он определяется рН и ионной силой среды:



Рисунок 30 – Схема образования ПЭК в системе гидрогель – раствор линейного полимера

Направленный активный транспорт линейных полиэлектролитов в противоположно заряженных гелях представляет собой «эстафетный» перенос участков линейного полииона с одних участков сетчатого полиэлектролита на другие путем интерполиэлектролитной реакции обмена.

При увеличении концентрации низкомолекулярной соли в системе или при изменении рН можно наблюдать разрушение гель-полимерного комплекса с выделением линейного полимера в раствор. Одновременно с этим происходит восстановление внешнего вида геля – увеличивается его прозрачность и набухаемость:

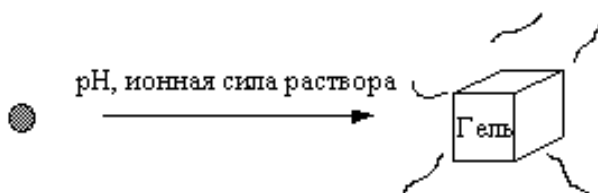
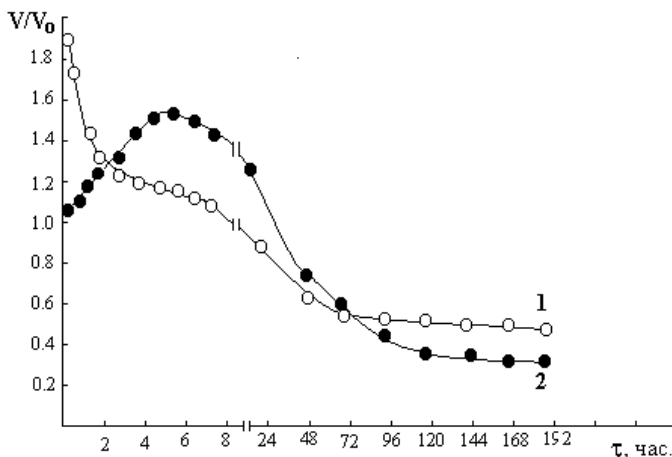


Рисунок 31 - Схема разрушения гель-полимерного комплекса

Исследование взаимодействий линейных и сетчатых полиэлектролитов, протекающих на границе раздела фаз вызывает большой интерес как в теоретическом, так и в практическом плане. Во-первых они позволяют изучить интерполиэлектролитные реакции во всей целостности с учётом взаимодействий как в гомогенных системах, так и на границе раздела фаз. Взаимодействие линейных полиионов с водонабухающими полиэлектролитами сопровождается изменением макроскопических размеров последних, что позволяет проводить визуальную регистрацию процесса. Во-вторых, интерес к таким системам в значительной степени обусловлен широтой практического применения сшитых полиэлектролитов в качестве ионообменных материалов, сорбентов, носителей физиологически активных соединений и т.д. При исследовании реакции взаимодействия гидрогелей сополимеров винилового эфира моноэтаноламина и винилового эфира этиленгликоля (ВЭМЭА-ВЭЭГ) с линейной ПАК установлено, что образцы гидрогелей ВЭМЭА-ВЭЭГ, помещенные в растворы ПАК в средах близких к нейтральным подвергаются контракции. Причем, с ростом концентрации линейного полиэлектролита в растворе процесс сжатия гидрогелей с образованием полиэлектролитных комплексов на их поверхности идет более интенсивно. Наличие активных групп различной природы в сополимере позволяет проводить интерполимерные реакции в широком интервале рН. При проведении процесса комплексообразования гидрогелей ВЭМЭА-ВЭЭГ с ПАК в средах с различными значениями рН установлено различное поведение полиэлектролитных сеток. В кислых средах (рН=2.2) гидрогели характеризуются максимальным набуханием, обусловленным наличием дополнительного положительного заряда за счет протонирования аминогрупп, при этом ионизация макромолекул ПАК подавлена и взаимодействие осуществляется в основном за счёт водородных контактов. В таких условиях гидрогели, помещённые в растворы ПАК контрактируют со значительной амплитудой. В щелочной среде (рН = 8) ионизация сетки сополимера подавлена и гидрогель находится в минимально набухом состоянии, а звенья

полиакриловой кислоты, наоборот, полностью ионизированы. При проведении процесса комплексообразования в таких условиях поведение сетки имеет экстремальный характер: гидрогель сначала дополнительно набухает, а затем сжимается (рис.32). Вероятно, на начальном этапе реакции происходит перезарядка поверхности гидрогеля за счет связывания ионизированных макромолекул ПАК. Затем, по мере дальнейшего проникновения ПАК в глубь сетки происходит нейтрализация заряда и сокращение размеров сшитого образца.



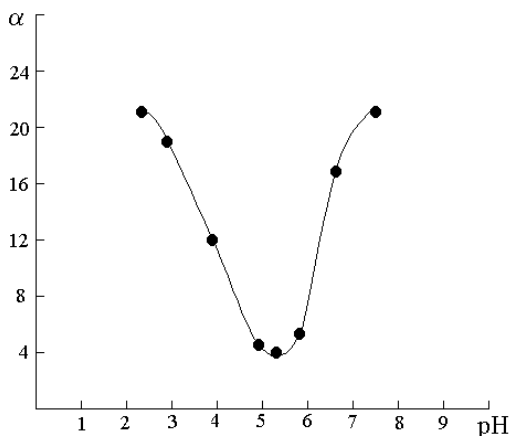
[ВЭМЭА]:[ВЭЭГ], мол.% = 15 : 85; [ПАК] = 0.1 моль/л;
 рН = 2.2 (1), 8.0 (2);

* V/V_0 – величина набухающего отношения, где V_0 и V – объёмы образца гидрогеля при синтезе и в состоянии равновесного набухания.

Рисунок 32 - Кинетика изменения набухающего отношения гидрогеля ВЭМЭА-ВЭЭГ в растворе ПАК при различных значениях рН среды

Известно, что продукты интерполиэлектродитных реакций – полиэлектролитные комплексы представляют собой новый класс ионогенных полимеров, отличных по свойствам от исходных компонентов. Они характеризуются набором фиксированных макромолекулярных характеристик, таких как молекулярная масса, размер частиц, состав. Комплексы,

образованные линейными и сетчатыми компонентами полиэлектролитами представляют собой взаимопроникающие сетки, обладающие рядом новых свойств, включая и свойства исходных компонентов. Было исследовано набухающее поведение полиэлектролитного комплекса гидрогеля сополимера ВЭМЭА-ВЭЭГ с линейной ПАК в широком интервале рН. Ранее было показано, что с увеличением рН среды гидрогели сополимеров ВЭМЭА-ВЭЭГ, как типичные поликатионы испытывают значительную контракцию, что было связано с подавлением протонирования NH_2 – групп звеньев сополимера. Из рисунка 33 видно, что набухающее поведение ПЭК гидрогеля сополимера ВЭМЭА-ВЭЭГ с ПАК аналогично поведению полиамфолитных гидрогелей. Зависимость параметра α полученного комплекса от рН имеет экстремальный вид с минимумом при рН=5.5, соответствующему изоэлектрической точке (ИЭТ), в которой, как известно, макромолекулы полиамфолитов имеют наиболее компактную конформацию.



[ВЭМЭА]:[ВЭЭГ]= 15:85 мол.%

Рисунок 33 - Влияние рН среды на равновесную степень набухания комплекса гидрогель сополимера ВЭМЭА-ВЭЭГ – ПАК

Во втором и третьем случаях процессов комплексообразования в системе гидрогель-раствор линейного полимера происходит образование комплекса, стабилизированного водородными связями. Во втором случае для комплексообразования может быть взят гидрогель неионной природы, например, слабосшитый полиэтиленоксид или поливинилпирролидон и погружен в раствор поликарбоновой кислоты (ПАК или ПМАК). Примером третьей системы могут являться поликомплексы, образованные гидрогелем ПАК или ПМАК и раствором линейного неионогенного полимера, например, поливинилового спирта, полиэтиленгликоля, поливинилпирролидона, а также система гидрогель сополимеров ВиБЭ-АК и линейный раствор ПВЭЭГ.

Процесс взаимодействия гидрогелей ПАК или ПМАК с линейными неионными полимерами в зависимости от условий (рН, ионная сила и концентрация линейного полимера) может сопровождаться как сжатием полимерной сетки, так и ее дополнительным набуханием. Образование интерполимерных водородных связей между звеньями гидрогеля и линейным полимером сопровождается гидрофобизацией и ведет к сжатию сетки. Случай дополнительного набухания гидрогелей в нейтральных растворах линейных полимеров может иметь место благодаря увеличению поверхностной плотности заряда сетки, обусловленному компактизацией поверхностных слоев.

При исследовании взаимодействий термочувствительных сшитых сополимеров винилового эфира этиленгликоля (ВЭЭГ) и винилизобутилового эфира (ВиБЭ) с линейными макромолекулами полиакриловой кислоты (ПАК) установлено, что образование комплекса сопровождается компактизацией участков макроцепей между узлами сшивания сетки гидрогелей и соответствующим уменьшением макроскопических размеров геля (рис. 34). В литературе системы, в которых один из компонентов представляет собой линейный полимер, а другой сшитый, принято называть полувзаимопроникающими сетками (ПВПС). Система гидрогель сополимера ВЭЭГ-ВиБЭ – линейный ПАК также относится к ПВПС, образование которых сопровождается интерполимерными взаимодействиями.

С ростом концентрации раствора поликислоты контракция гидрогелей усиливается и увеличивается её скорость, что, по-видимому, обусловлено понижением ионизации ПАК и более эффективным её связыванием в поликомплекс, как и в случае линейных аналогов (рис. 34). Следует отметить, что при концентрации $[ПАК] = 0,01$ моль/л имеет место сложная зависимость в

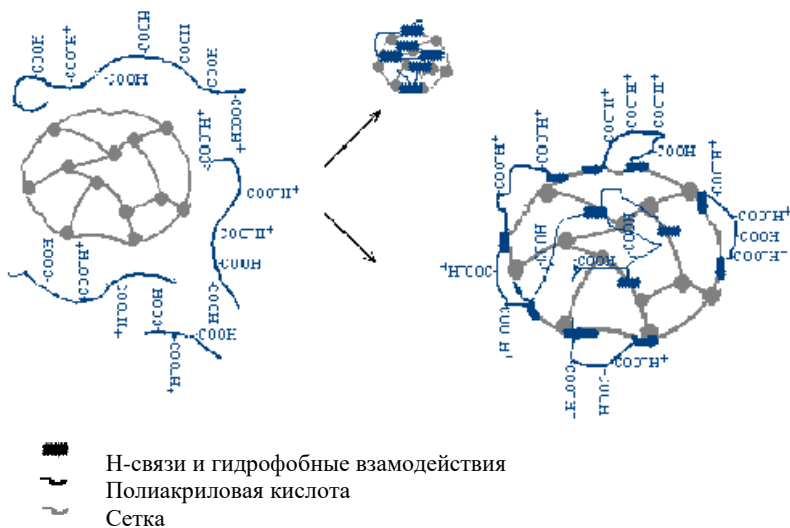
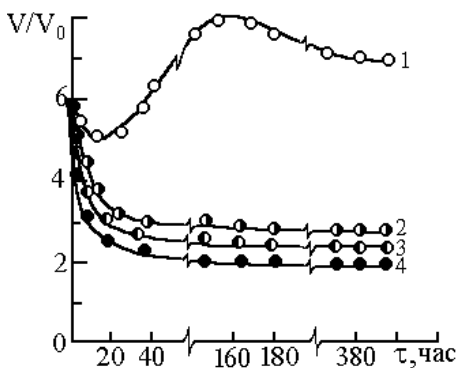


Рисунок 34 - Комплексообразование гидрогелей сополимеров ВЭЭГ-ВиБЭ с ПАК

координатах V/V_0 -время (где V_0 и V – объёмы образца гидрогеля при синтезе и в состоянии равновесного набухания), а именно, наблюдается снижение параметра набухания, а затем возрастание во времени до некоторого максимума и дальнейшее снижение. Наблюдаемое явление можно объяснить с позиций диффузионной теории набухания полиэлектролитных гидрогелей, согласно которой набухающее поведение заряженных сеток определяется в основном состоянием двойного электрического слоя на границе раздела гидрогель – раствор. Явление дополнительного набухания было обнаружено

в работе Будтовой Т.В., при изучении комплексообразования сетчатой полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом и интерпретировано авторами, как результат повышения плотности заряда на поверхности геля, вследствие формирования поликомплекса. В системе сетка ВЭЭГ-ВиБЭ – линейный ПАК образование ИПК сопровождается с одной стороны компактизацией участков макроцепей сшитого сополимера между узлами сшивания, с другой стороны, полимерная сетка при взаимодействии с ПАК приобретает заряд за счет мономерных звеньев поликислоты, не связанных в комплекс с сополимером. В зависимости от того, какой из этих факторов доминирует, гидрогель может набухать или сжиматься при формировании поликомплекса. Кроме того, в данных условиях, по-видимому, образование комплекса осуществляется в основном на поверхности гидрогеля, при этом на границе раздела гидрогель – раствор возникает двойной электрический слой, поле которого растягивает полимерную сетку. В более концентрированных растворах комплексообразование осуществляется как на поверхности, так и внутри гидрогеля, при этом ионогенный вклад подавляется компактизацией внутренних областей и набухание не наблюдается (рис. 35).

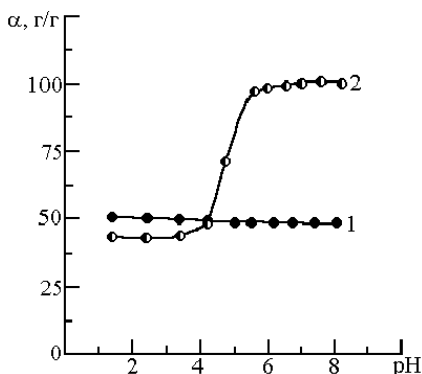


[ВЭЭГ]:[ВиБЭ]= 77,2:22,8 мол.%;
 [ПАК], моль/л: 0,01 (1); 0,05 (2);
 0,1 (3); 0,5 (4).

Рисунок 35 - Набухающее поведение гидрогелей сополимеров ВЭЭГ-ВиБЭ в водных растворах ПАК

Физико-химическое поведение новых ПВПС на основе сшитых сополимеров ВЭЭГ-ВиБЭ с ПАК было изучено в широком интервале рН и температуры. Как видно из данных,

приведенных на рисунке 36, для данных ПВПС наблюдается явление рН-индуцированного коллапса – резкое уменьшение равновесной степени набухания (α) в узком интервале изменения рН, тогда как для исходных неионных сеток величины α не меняются. Таким образом, в результате комплексообразования ПАК с неионными сетками на основе гидрогелей сополимеров ВЭЭГ-ВиБЭ последние приобретают свойства, характерные для рН-чувствительных сеток.



Условия получения ПВПС:
 $[ВЭЭГ]:[ВиБЭ]=77,2:22,8$ мол.%;
 $[ПАК]=0,05$ моль/л;

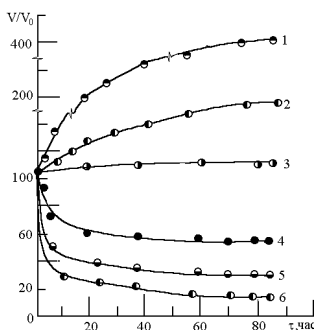
Рисунок 36 - Зависимость степени набухания гидрогелей СПЛ ВЭЭГ-ВиБЭ (1) и ПВПС на их основе (2) от рН среды

Выше отмечалось, что набухающее поведение и свойства полимерных сеток в значительной степени определяются состоянием двойного электрического слоя на границе раздела гидрогель-раствор, которое существенно зависит от температуры, рН и ионной силы раствора, воздействия электрического поля и некоторых других факторов. Одним из способов влияния на поверхность ионогенных гидрогелей является их комплексообразования с нейтральными линейными полимерами за счет образование кооперативной системы водородных связей, что может сопровождаться как контракцией, так и увеличением объема сетки.

Авторами данного учебного пособия было показано, что в водных растворах сшитые сополимеры ВиБЭ-АК образуют комплексы с поливиниловым эфиром этиленгликоля (ПВЭЭГ) за счет водородных связей между карбоксильными группами звеньев АК сополимеров и гидроксильными группами ПВЭЭГ. Установлено, что в зависимости от рН среды взаимодействие

сетчатого полиэлектролита с ПВЭЭГ может сопровождаться как дополнительным набуханием, так и контракцией сетки. Изучено влияние концентрации линейного полимера в окружающем растворе, ионной силы и природы растворителя на набухание гидрогелей ВиБЭ-АК в процессе взаимодействия с ПВЭЭГ.

На рисунке 37 представлены данные изменения параметров набухания образцов гидрогелей сополимеров ВиБЭ-АК различного состава в водных растворах ПВЭЭГ во времени. Видно, что объем образцов гидрогеля подвергается существенному изменению, что может свидетельствовать о процессах взаимодействия в системе сетка – линейный полимер, а характер изменения зависит от концентрации ПВЭЭГ в окружающем растворе (рисунок 37). Как следует из полученных данных, в разбавленных растворах образцы гидрогелей дополнительно набухают, а при переходе к более концентрированным наблюдается контракция сеток, при этом амплитуда перехода возрастает с концентрацией линейного полимера.



[ВиБЭ]:[АК] = 4,9:95,1 мол.%;
 [ПВЭЭГ], моль/л : 0,01 (1); 0,05 (2);
 0,1 (3); 0,2 (4); 0,3 (5); 1 (6).

Рисунок 37 - Набухающее поведение гидрогелей сополимеров ВиБЭ-АК в растворах ПВЭЭГ

Такое поведение гидрогелей сополимеров ВиБЭ-АК в растворах линейного ПВЭЭГ может быть также интерпретировано с позиции диффузионной теории набухания полиэлектролитных гидрогелей с учетом структурной неоднородности сетки, образующейся в процессе синтеза. Действительно, образование интерполимерных комплексов происходит преимущественно в областях, обогащенных звеньями АК, и сопровождается их

компактизацией, в результате чего увеличивается плотность зарядов в этих областях, в том числе и на границе гидрогель – раствор. Это приводит к увеличению электростатической компоненты давления набухания, и гидрогель в процессе интерполимерных взаимодействий набухает. С повышением концентрации ПВЭЭГ увеличивается разница химических потенциалов линейных макромолекул в гидрогеле и в окружающем растворе, способствуя их проникновению в более глубокие области объема гидрогеля. Интерполимерные комплексы при этом образуются как на поверхности, так и во внутренних слоях гидрогеля.

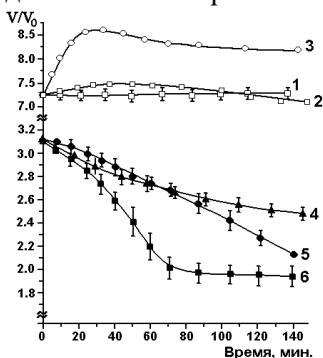
Известно, что электрическое поле способно значительно влиять на набухающее поведение полиэлектrolитных гидрогелей. В тоже время информация о воздействии электрического импульса на процесс взаимодействия между макромолекулами неионного протоноакцепторного линейного полимера и полиэлектrolитной сеткой практически отсутствует. Авторами настоящего пособия впервые было изучено влияние электрического поля на взаимодействие между анионным гелем полиметакриловой кислоты (ПМАК) и линейным подиэтиленгликолем (ПЭГ). На рисунке 38 представлено изменение набухающего поведения сетки ПМАК в буферном растворе ПЭГ в слабoкислой и основной средах в электрическом поле и его отсутствии. В щелочной среде при рН 8.2, когда формирование ИПК посредством водородных связей невозможно, вследствие диссоциации карбоксильных групп поликислоты, параметры набухания образца гидрогеля ПМАК в водном растворе ПЭГ, в рассматриваемом интервале времени, практически не изменяется (кривая 1). Под действием электрического поля наблюдается незначительное набухание сетки ПМАК на начальном этапе процесса, что, очевидно, связано с присутствием в системе подвижных противоионов, которые увеличивают осмотическое давление внутри и снаружи сетки (кривая 2). Причем в растворе неионного полимера гидрогель ПМАК увеличивает свои размеры в более значительной степени, что отражается в явлении ее дополнительного набухания (кривая 3). По-видимому, такое поведение обусловлено тем, что наряду с действием

распирающего осмотического давления на набухание геля ПМАК влияет также и диффузия макромолекул неионного полимера внутрь сетки, что приводит к изменению термодинамического качества растворителя.

При переходе к слабокислым средам (рН 5.1) гель подвергается контракции в результате формирования интерполимерных комплексов между неионизованными карбоксильными группами ПМАК и атомами эфирного кислорода ПЭГ. Процесс контракции сетки при этом относительно медленный и длится около 25 часов из-за низкой скорости диффузии макромолекул ПЭГ внутрь сетки ПМАК (кривая 4).

Контракция полиэлектролитных гидрогелей под действием электрического тока, как правило, вызвана транспортом гидратированных ионов и воды из полимера и степень контракции при этом обратно пропорциональна плотности заряда сетки и увеличивается с возрастанием ее степени набухания. Поскольку комплексообразование геля ПМАК с ПЭГ значительно влияет на плотность заряда и степень набухания сетки, в работе изучалось одновременное влияние электрического поля и процесса комплексообразования на набухающее поведение ПМАК. Установлено, что гидрогель ПМАК, в форме таблетки, помещенный между парой платиновых электродов при воздействии электрического поля подвергается контракции (кривая 5). Скорость и степень сжатия в этом случае выше по сравнению с гелем, помещенным в раствор ПЭГ (кривая 4), что, по-видимому, обусловлено большей подвижностью и диффузией гидратированных ионов и молекулы воды по сравнению с макромолекулами ПЭГ внутрь сетки. Также из рисунка видно, что в растворе ПЭГ в электрическом поле сетка ПМАК сжимается с большей амплитудой и скоростью (кривая 6) по сравнению с контракцией, вызванной просто комплексообразованием (кривая 4) или действием электрического поля (кривая 5). В этом случае гель достигает равновесного значения в течение 80 минут. Вероятно, такое поведение сетки ПМАК связано с синергетическим эффектом действия процесса комплексообразования, который приводит к ее гидрофобизации

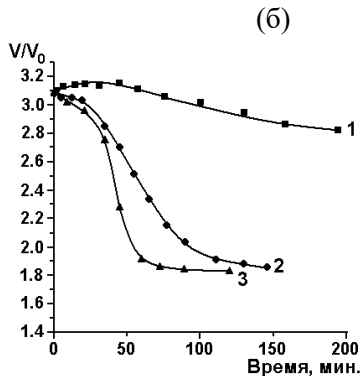
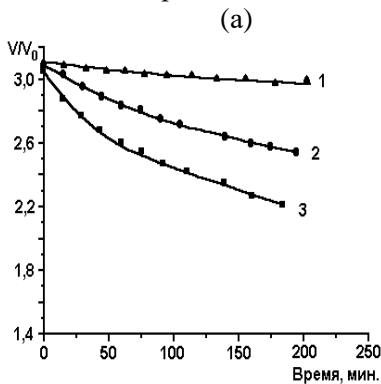
и действием электрического поля, которое снижает ее заряд.



$C_{\text{ПЭГ}}=0,1$ моль/л; $MM_{\text{ПЭГ}}=20000$; $\mu=0,1$;
 $I=10$ мА
 $pH=8,2$ (1, 2, 3); $pH=5,1$ (4, 5, 6)

Рисунок 38 – Набухающее поведение гидрогеля ПМАК в водных растворах (2, 5) и в растворах ПЭГ (3, 6) при воздействии электрического поля и в его отсутствии (1, 4)

В работе было также изучено влияние молекулярной массы ПЭГ на кинетику контракции геля ПМАК в слабокислой среде (рисунок 39 а). Из приведенных данных видно, что с ростом длины цепи линейного полимера (в интервале от 2000 до 20000) конформационные переходы становятся более резкими и их амплитуда увеличивается, что, по-видимому, связано с увеличением эффективности процесса комплексообразования в системе гель ПМАК- линейный.

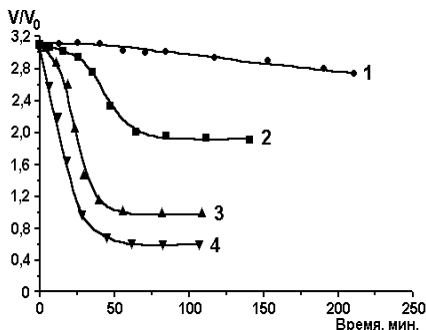


$C_{\text{ПЭГ}}=0,1$ моль/л; $pH=5,1$; $\mu=0,1$; $I=10$ мА
 MM (ПЭГ) = 2000 (1), 10000 (2), 20000 (3)

Рисунок 39 – Набухающее поведение гидрогелей ПМАК в водных растворах ПЭГ в электрическом поле (б) и его отсутствии (а)

На рисунке 39 б приведены данные по изучению кинетики изменения объема образцов гидрогелей ПМАК в растворах ПЭГ с ММ 2000, 10000 и 20000 под действием электрического поля. Видно, что скорость и амплитуда контракции увеличивается с повышением молекулярной массы ПЭГ, при этом, во всех случаях, кроме ММ ПЭГ 2000, образцы гелей сжимаются в течение 1-1.5 часов. В растворе ПЭГ с наименьшей молекулярной массой наблюдается лишь незначительное уменьшение объема гидрогеля ПМАК. Вероятно, это связано с уменьшением устойчивости комплекса при снижении молекулярной массы неионогенного полимера.

В работе было также изучено влияние напряжения электрического тока на процесс взаимодействия геля ПМАК с линейным ПЭГ в буферном растворе при $pH=5,1$. Из данных, представленных на рисунке 40 видно, что амплитуда и скорость контракции сетки ПМАК в растворе ПЭГ с ростом напряжения увеличивается. Основной движущей силой процесса сжатия гидрогеля является перераспределение концентрации низкомолекулярных ионов в системе растворитель-сетка полимера, что приводит к частичному подавлению ее фиксированных зарядов. В результате этого, количество карбоксильных групп, способных к образованию водородных связей с простым эфирным кислородом увеличивается, что приводит к уменьшению объема ПМАК в растворе ПЭГ. При этом с ростом величины напряжения электрического поля происходит увеличение скорости протекания данных процессов в системе раствор- гидрогель.



$C_{ПЭГ}=0,1$ моль/л; ММ (ПЭГ) =
20000; $pH=5,1$; $\mu=0,1$
 $U, В = 0,5$ (1), 3 (2), 4.5 (3), 6 (4)

Рисунок 40 – Набухающее поведение гидрогелей ПМАК в

Литература к главе 5:

1. Osada Y. Conversion of chemical into mechanical energy by synthetic polymers (Chemomechanical systems) // *Adv. Polym. Sci.* 1987, V.82. - P.1-46.
2. Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Интерполимерные реакции между сетчатыми и линейными полиэлектролитами // *Высокомолек. соед.* 1988. Т.30А, № 10. -С.2120-2126.
3. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Превыш В.А. Активный транспорт линейных полиионов в противоположно заряженных набухших полиэлектролитных сетках // *Доклады АН СССР*, 1988, Т.303, № 2. -С.399-403.
4. Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е. Взаимодействие сеток полиакриловой кислоты с полиэтиленгликолем // *Высокомолек. соед. Б.*, 1992, Т.34, № 7. - С.72-79.
5. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. О поведении сильнонабухающих полиэлектролитных гидрогелей в растворах линейных полимеров // *Журн. Прикл. Химии*, 1992, Т.65, № 11. - С.2622-2624.
6. Yu X., Tanaka A., Tanaka K., Tanaka T. Phase transition of a poly(acrylic acid) gel induced by polymer complexation // *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 10. – P. 7805-7808.
7. Чулятов А.М., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Кинетика реакций между противоположно заряженными линейными и сетчатыми полиэлектролитами // *Высокомолек. соед.*, 1994, Т.36, № 2. - С.212-217.
8. Philippova O.E., Karibyants N.S., Starodubtzev S.G. conformational Changes of hydrogels of poly(methacrylic acid) induced by interaction with poly(ethylene glycol) // *Macromolecules*, 1994, 27, No 9. - P.2398-2401.
9. Philippova O.E., Starodubtzev S.G. Intermacromolecular complexation between poly(methacrylic acid) hydrogels and poly(ethylene glycol) // *J.M.S. – Pure Appl. Chem.*, 1995, A32, 11. - P.1893-1902.
10. Карибьянц Н.С., Филиппова О.Е., Стародубцев С.Г. Конформационные переходы в интерполимерных комплексах гель полиметакриловой кислоты – полиэтиленгликоль // *Высокомолек. соед. Б.*, 1995, Т.37, № 8. - С.1386-1391.
11. Мун Г.А., Хуторянский В.В., Нам И.К., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е. Комплексообразование линейных и сшитых сополимеров винилизобутилового эфира и акриловой кислоты с поливиниловым эфиром этиленгликоля // *Высокомолек. соед. Б.* 1998. Т.40. № 8. - С.1403-1406.
12. Nam I.K., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Nurkeeva Z.S., Kan V.A., Shaikhutdinov E.M. Interactions of polymeric networks with linear macromolecules // *Proc. 5th Int. Symp. on Polymers & Polymer Composites*, Almaty, 1999. - P.57-61.

13. Jing Bo Y., Khutoryanskiy V.V., Kan V.A., Gabdulina Y.R., Mun G.A., Nurkeeva Z.S. Interaction of chitosan with hydrogel of poly(acrylic acid) and preparation of encapsulated drugs // Euras. Chem. Techn. J., 2001, 3. - P.191-194.

14. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. -Алматы. Гылым. 2002. 220 с.

Глава 6. СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ И ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Как отмечалось выше, взаимодействие двух или более комплементарных макромолекул с образованием связей различной природы (водородных, электростатических, гидрофобных, Ван-дер-Ваальсовых и др.) между функциональными группами макромолекул, а также изменением вторичной структуры макромолекул вследствие возникновения между ними линейной последовательности, приводит к образованию ИПК. Классическое представление об ИПК, стабилизированных водородными связями, заключается в том, что поликомплексы образуются при взаимодействии полимерных кислот с протоноакцепторными неионными полимерами с выпадением осадка, состав и свойства которого постоянны и в большинстве случаев не зависят от соотношения компонентов в исходной смеси. Однако существует цикл работ, посвященных изучению совместимости различного рода макромолекулярных компонентов в полимерной смеси, часто без фазового расслоения. Так было обнаружено, что с увеличением числа активных групп, способных к образованию водородных связей, наблюдаются переходы от полностью несмешиваемых полимеров к взаиморастворимым, а выше некоторого содержания таких групп происходит формирование ИПК.

При смешении двух полимеров в растворе, а также последующем испарении растворителя в зависимости от природы макромолекул и среды могут происходить явления различной природы, которые определяются совместимостью системы. Совместимость – это способность различных полимеров образовывать в определенных условиях однородные смеси с хорошими механическими свойствами.

Совместимость полимеров может быть оценена по поведению растворов смесей. Разбавленные растворы смесей полимеров, как правило, не расслаиваются. Следовательно, в разбавленных растворах все полимеры образуют однофазные смеси. При больших концентрациях подобные растворы расслаиваются, причем концентрация, при которой происходит

расплаивание, определяется природой растворителя и полимеров.

Большинство полимеров являются несовместимыми и растворяются друг в друге лишь в количестве долей процентов. Взаимную растворимость полимеров в конденсированном состоянии определяют путем измерения оптической плотности пленок, полученных из растворов в общем растворителе. Если полимеры взаимно растворимы, то пленки прозрачны, если нерастворимы, то в них образуются частицы новой фазы, являющиеся центрами рассеяния света.

Специфические взаимодействия между макромолекулами в большинстве случаев обеспечивают взаимную растворимость полимеров. Показано, что последовательное введение протондонорных и протонакцепторных групп в несовместимые полимеры, благодаря образованию межмолекулярных водородных или ионных связей, способствует переходу от несовместимых смесей (Immiscible blends) к совместимым (Miscible blends). При высоком содержании таких групп в макромолекулах имеет место образование интерполимерных комплексов:



Например, система полистирол (ПС) – полиэтилметакрилат (ПЭМА) является несовместимой в толуоле. Однако постепенное увеличение содержания ОН групп в составе макромолекул ПС путем сополимеризации стирола с 4-винилфенолом способствует взаиморастворению полимеров друг в друге за счет межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами 4-винилфенола и карбонильными группами ПЭМА. При большем содержании

звеньев 4-винилфенола в структуре ПС имеет место образование нерастворимого ИПК.

Совместимость в смесях поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами, полученных из водных растворов, также определяется возможностью образования межмолекулярных водородных связей. Если интенсивность таких взаимодействий достаточно велика ($pH < pH_{крит}$), то имеет место образование ИПК, выпадающего в осадок. Полученный таким образом полимерный материал является однофазным, т.е. полностью совместимым. Однако, при смешении растворов поликарбоновых кислот нейтрализованных щелочью с неионными полимерами ($pH \gg pH_{крит}$) с последующим испарением растворителя образуются мутные пленки, имеющие структуру несовместимой смеси (рис. 41).

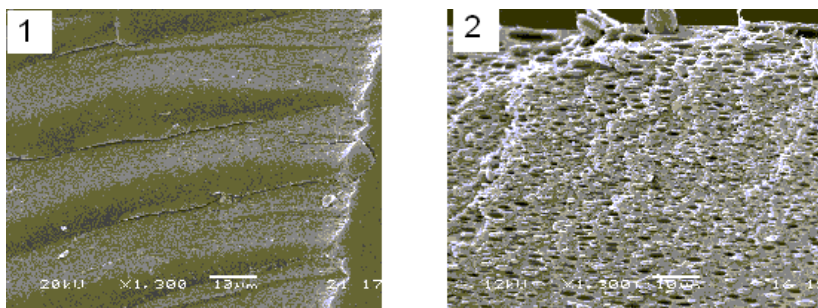


Рисунок 41 – Электронные микрофотографии, полученные методом СЭМ ИПК на основе ПАК-ГПЦ (1) и смеси ПАКNa-ГПЦ (2)

ИПК на основе ПАК-ГПЦ имеет однородную структуру, тогда как смесь ПАКNa-ГПЦ неоднородна и представлена вкраплениями одного полимера в фазе другого.

Katime с соавторами методами ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (ИКСФ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциально-механического термического анализа (ДМТА) изучена совместимость поли(2-этил-2-оксазолина) (ПЭОК) и поливинил-пирролидона (ПВП) с привитым сополимером этилена и акриловой кислоты (ПЭ-г-

АК). Показано, что увеличение содержания АК в сополимере способствует совместимости компонентов, при этом полимеры становятся совместимыми при содержании АК более чем 20 мол.%. Данные ИК-спектроскопии показывают, что совместимость компонентов смеси обусловлена возникновением сильных водородных связей между амидными группами ПЭОК и карбоксильными группами ПЭ-г-АК. При изучении совместимости ПВП с ПЭ-г-АК оказалось, что смеси с содержанием ПВП 60-90 мол.% обнаруживают две температуры стеклования (T_c), т.е. смеси становятся несовместимыми с ослаблением силы водородных связей между полимерами.

Как оказалось, существование водородных связей не является критерием совместимости полимеров, так как в некоторых случаях системы, содержащие протонодонорные и протоноакцепторные группы, на молекулярном уровне не обнаруживают совместимости, т.е. являются частично совместимыми. ИКСФ и Раман-спектроскопией изучена совместимость и возможность интерполимерных взаимодействий поливинилфенола (ПВФ) с полиметилметакрилатом (ПММА). Несмотря на то, что специфические взаимодействия между указанными полимерами возможны, смеси обнаруживают ограниченное число водородных связей между функциональными группами. В соответствии с данными ЯМР-спектроскопии смеси частично совместимы, так как компоненты полностью не смешиваются из-за ограниченной подвижности. Фазовое разделение усиливается при испарении растворителя, в результате чего образуется неравновесная мультифазная система. Для усиления совместимости предложено нагревать систему, тем не менее при температурах ниже T_c ПММА никаких видимых изменений не обнаружено, однако выше T_c полимеры лучше контактируют друг с другом, что улучшает их совместимость.

Образование ИПК сопровождается рядом явлений, проявляющихся в изменении свойств системы при варьировании параметров внешней среды. Так, в зависимости от степени диссоциации полиэлектролитного компонента в смеси, молекулярной массы и концентрации полимеров, соотношения исходных компонентов и др. может изменяться растворимость

ИПК от полностью растворимых с развернутой конформацией до компактных нерастворимых. Кроме того, при определенных условиях может меняться также и природа связей, посредством которых происходит образование ИПК. При изучении комплексообразования в системах полиакриламид (ПААМ)–ПАК, ПААМ–ПЭО, поливиниловый спирт (ПВС)–ПАК и ПЭО–ПВС установлено, что вязкость раствора комплекса ПААМ–ПАК выше по сравнению с исходными компонентами, тогда как для растворов комплексов на основе ПААМ–ПЭО, ПВС–ПАК и ПЭО–ПВС значения вязкости имеют значения, близкие к среднеарифметическому вязкостей составляющих их компонентов, но гораздо выше теоретически рассчитанных (аддитивных). Полученные данные указывают на то, что между химически комплементарными макромолекулами существуют взаимодействия, сила которых зависит от природы полимерных компонентов, участвующих в комплексообразовании. Такие взаимодействия ведут к ассоциации полимеров и, как следствие, к резкому увеличению вязкости раствора и способности к сопротивлению по отношению к сдвиговой деформации. Зависимость вязкости от рН для ПААМ–ПАК носит экстремальный характер, из которой видно, что при $6 < \text{pH} < 8$ она имеет максимальные значения, что связано с сильными межмолекулярными взаимодействиями, а также с частичной протонизацией поликислоты. При $\text{pH} < 5$, а также при $\text{pH} > 8$, наблюдается уменьшение вязкости, что в первом случае связано с увеличением плотности водородной сетки, сокращением гидродинамического радиуса ИПК и фазовым расслоением в системе, а во втором – экранирующим эффектом ионов Na^+ и ослаблением макромолекулярных контактов между ПААМ и ПАК.

Полимерные комплексы и смеси ПН-ВП с ПМАК изучены с помощью методов ДСК и высокоразрешающей ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Комплексы получены из растворов этанол/вода (1:1), а смеси в виде пленок - из диметилформамида (ДМФА). Все комплексы и смеси имеют одну T_c , зависящую от соотношения компонентов. T_c комплексов намного выше, чем у смесей, что указывает на то, что растворитель этанол/вода является выгодным для взаимодействия полимеров, ДМФА,

напротив, является конкурентом за водородные связи, посредством которых образуются ИПК.

Получены смеси протонодонорных ПВФ и ПАК в диметилформамиде (ДМФА) и этаноле. Методом ДСК обнаружена совместимость полимеров в пленках, отлитых из ДМФА, напротив, смеси, полученные из этанола, оказались несовместимы. Данные ИКСФ, РФЭС и ЯМР-спектроскопии указывают на существование специфических взаимодействий между полимерами в смесях, отлитых из ДМФА, являющимся, по-видимому, плохим растворителем для полимеров, поэтому взаимодействие полимер-полимер в данном случае является более выгодным.

Некоторые свойства полимерных растворов и гидрогелей в тяжелой воде, такие как нижняя критическая температура растворения (НКТР), равновесное состояние, характеристики набухания и др., несколько отличны от свойств в простой воде. При исследовании влияния изотопа дейтерия на фазовое разделение поликомплексов ПААМ и поли-N-акрилоилглицинамида (ПНАГА) с ПАК Endo с соавторами установил, что система ПААМ-ПАК более чувствительна к изотопу дейтерия, нежели ПНАГА-ПАК. Зависимости светового поглощения растворами поликомплексов от температуры в простой и тяжелой воде указывают на стабилизирующий эффект изотопа дейтерия. Разница в температуре, при которой начинают разрушаться поликомплексы, составляет 16 °С для системы ПААМ-ПАК и 1-2 °С для ПНАГА-ПАК, что обусловлено более гидрофильной природой ПНАГА по сравнению с ПААМ и сильными взаимодействиями в системе полимер-растворитель.

Литература к главе 6:

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. -М.: Химия, 1980.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. -М.: Химия, 1978, 544 с.
3. Кулезнев В.Н. Ассоциация макромолекул и ее влияние на взаимную растворимость полимеров // Высокомолек. соед., 1993, Т.35, № 8, С.1391-1402.
4. Pierola I.F., Atvars T.D.Z., Salom C., Prolongo M.G. Polymer-polymer interactions (Fluorescence studies) // Polymeric Materials Encyclopedia, Ed. by Salamone J.C., CRC Press, Boca Raton, 1996. - P.6362-6371.

5. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. Interpolymer complexation and miscibility enhancement by hydrogen bonding // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V.146. P.121.
6. Meaurio E., Velada J.L., Cesteros L.C., Katime I. Blends and complexes of poly(monomethyl itaconate) with polybases poly(N,N-dimethylacrylamide) and poly(ethyloxazoline). Association and thermal behavior // *Macromolecules*, 1996, 29, No 13, 4598-4606.
7. Luo X., Goh S.H., Lee S.Y. Miscibility and interpolymer complexation of poly(1-vinylimidazole) with hydroxyl- and carboxyl-containing polymers // *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200, No 2. - P.399-404.
8. Dan Y., Chen S., Zhang Y., Xiang F. Viscosity enhancement of complexed solutions formed through the complexation of nonionic water-soluble polymers with chemically complementary structures in aqueous media // *J. of Polym. Sci.: B. Polym. Phys.*- 2000.- V.38.- P.1069-1077.
9. Yi J.Z., Goh S.H. Miscibility of poly(methacrylic acid)/poly(4-vinylpyridine) blends and complexes investigated by high-resolution solid-state ¹³C NMR // *Polymer*- 2001.- V.42.- P.9313-9316.
10. Li X.D., Goh S.H. Miscibility and interactions in blends of two proton-donating polymers: poly(acrylic acid)/poly(*p*-vinylphenol) blends // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*- 2003.- V.41.- P.789-796.
11. Shirota H., Horie K. Deuterium substitution and fluorescence studies on polymer hydrogels and complexes // *Macromol. Symp.*- 2004.- V.207.- P.79-93.

ГЛАВА 7. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

Соединение двух (или более) комплементарных макромолекул в поликомплекс сопровождается следующими основными явлениями:

- 1) Образование связей между химически комплементарными группировками макромолекул.
- 2) Изменение вторичной структуры макромолекул вследствие возникновения между ними линейной последовательности связей.
- 3) Изменение формы находящихся в реакционной системе частиц вследствие изменения вторичной структуры цепей и их взаимодействия с окружающей средой.

Методы исследования поликомплексов и реакций их образования в зависимости от того, какому роду явлений они относятся, можно разбить на три группы.

Первая группа методов позволяет качественно или количественно регистрировать образование связей между макромолекулами:

- Метод ИК-спектроскопии – позволяет фиксировать образование внутри- и межмакромолекулярных водородных связей, следить за ионизационным равновесием полиэлектролитов, а также производить оценку состава осадка, полученного при взаимодействии полимеров. Например, при образовании ПЭК в системе катионный полиэлектролит – полиакриловая кислота в спектре осадка имеет место появление новой полосы поглощения при 1558 см^{-1} , характерной для асимметричных валентных колебаний карбоксилат-анионов, появляющихся вследствие ионизации карбоксильных групп. Кроме того, метод ИК-спектроскопии может использоваться при изучении взаимодействия гидрогелей с линейными полимерами.
- Метод УФ-спектроскопии – может использоваться при изучении образования КПЗ между донорными и акцепторными группами макромолекул, для исследования

процессов комплексообразования полимеров, содержащих ароматические и ненасыщенные группы.

Кроме того, с помощью УФ-спектроскопии можно оценивать конверсию мономеров при матричной полимеризации.

- Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование – позволяют определять состав и степень связывания образующихся полиэлектролитных комплексов, а также комплексов, стабилизированных водородными связями, если процессы формирования ИПК сопровождаются выделением в раствор или поглощением низкомолекулярных продуктов. Как правило, в случае комплексообразования на кривых потенциометрического и кондуктометрического титрования появляются характерные экстремумы и точки перегиба, указывающие на состав ИПК. В том случае, если комплексообразования в системе не происходит, то кривые титрования не имеют особых точек и подчиняются правилу аддитивности. Кроме того, метод потенциометрии может с успехом применяться для оценки термодинамических параметров комплексообразования.
- Калориметрия – может использоваться для изучения реакций комплексообразования, если они сопровождаются значительными тепловыми эффектами.

Ко второй группе относятся методы, позволяющие регистрировать изменение вторичной структуры макромолекул при образовании линейной последовательности связей между двумя (или более) макромолекулами. Прямым следствием возникновения таких последовательностей является практически полная потеря кинетической гибкости макромолекул, т.е. существенное понижение частоты преодоления барьеров внутреннего вращения в цепях. Потеря кинетической гибкости цепей находит отражение в изменении релаксационных свойств макромолекул. Поэтому все методы, с помощью которых можно регистрировать изменение скорости переходов в этой области частот, в принципе применимы для исследования межмакромолекулярных реакций:

- Поляризованная люминесценция – позволяет проводить исследование многокомпонентных систем, в которых исследуемый полимер выделяется люминесцентной меткой, присоединенной ковалентно. Времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность взаимодействующих полимерных цепей, при образовании интерполимерных комплексов изменяются на несколько порядков.
- Ядерный магнитный резонанс ЯМР ^{13}C и ^1H – дает возможность изучать динамику макроцепей и структуру интерполимерных комплексов, поскольку комплексообразование значительно снижает молекулярную подвижность макроцепей, что отражается на химических сдвигах и временах релаксации в спектрах ЯМР.
- Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – дает информацию о структуре и морфологии интерполимерных комплексов в твердом состоянии. Межмакромолекулярные нековалентные связи в поликомплексах действуют как физические узлы сшивания макромолекул, что отражается на макромолекулярной подвижности, а значит и на температурах стеклования. Зависимость температуры стеклования от состава смеси двух взаиморастворимых полимеров может быть выражена с помощью модифицированного уравнения Гордона-Тэйлора:

$$T_g = w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2} + q w_1 w_2 / (w_1 + w_2),$$

где k – регулируемый параметр, q – коэффициент, учитывающий вклад интермакромолекулярных взаимодействий, w_1 и w_2 – мольные доли составляющих смесь полимеров, а T_g , T_{g1} и T_{g2} – температуры стеклования смеси и составляющих соответственно компонентов. В большинстве случаев ИПК характеризуются большими значениями температур стеклования по сравнению с исходными полимерами, а

также их смесями, в которых взаимодействие не носит кооперативный характер. Параметр q указывает на большее число интерполимерных контактов в ИПК, чем в обычных полимерных смесях и может являться критерием, учитывающим силу взаимодействия. Кроме того, в отличие смесей полимеров, температура стеклования ИПК постоянна и не зависит от состава исходной смеси. На рисунке 42 показана зависимость температуры стеклования от состава исходной смеси для полимеров А и В, в которых взаимодействие не носит кооперативный характер (кривая 2) и для ИПК (кривая 3).

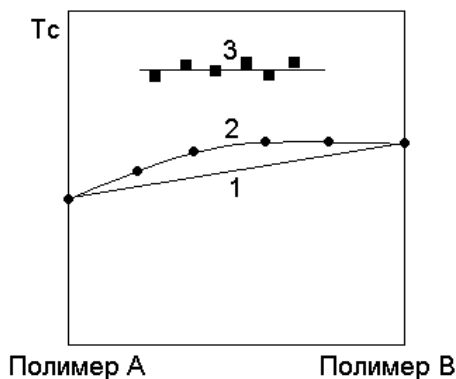


Рисунок 42 - Зависимость температуры стеклования от состава исходной смеси

- Термический анализ поликомплексов (дифференциальный термический анализ, термогравиметрический анализ) – позволяют изучать изменения, происходящие в поликомплексах при высоких температурах. Термическая стабильность ИПК, а также ход кривых ТГА, как правило, отличается от исходных компонентов. В некоторых случаях ИПК являются более стабильными к термической деградации, а в некоторых наоборот. При термоллизе поликомплексов протекают внутри- и межмолекулярные химические реакции, локализованные в определенных

структурных элементах комплексов (двухжанных участках, петлях), что позволяет оценить дефектность структуры ИПК.

- Рентгеноструктурный анализ поликомплексов – позволяет получить обширную информацию о строении полимеров и поликомплексов, его изменении в результате тепловых, механических и других воздействий, о фазовых превращениях и конформациях макромолекул, об их степени кристалличности и т.д. При образовании поликомплексов имеет место разрушение кристаллической структуры исходных полимеров, поскольку структура ИПК, как правило, аморфна.
- Электронная микроскопия – дает возможность непосредственно наблюдать за изменением морфологии полимеров при образовании ИПК.

К третьей группе следует отнести все методы, чувствительные к изменению размеров и формы макромолекул при образовании поликомплексов:

- Метод вискозиметрии – позволяет следить за изменением конформации макромолекул в результате комплексообразования. Известно несколько способов вискозиметрических измерений. В первом, в качестве критерия совместимости полимеров или комплексообразования используется отличие измеренной характеристической вязкости $[\eta]_{\text{эксп}}$ (или относительной $\eta_{\text{отн}}$, удельной $\eta_{\text{уд}}$ и приведенной $\eta_{\text{уд/с}}$ вязкостей) от расчетной аддитивной величины. Эта величина при отсутствии специфических взаимодействий рассчитывается согласно уравнению:

$$[\eta]_{\text{ад}} = [\eta]_{\text{А}} \cdot W_{\text{А}} + [\eta]_{\text{В}} \cdot W_{\text{В}},$$

где $[\eta]_{\text{А}}$ и $[\eta]_{\text{В}}$ – характеристические вязкости компонентов смеси, а $W_{\text{А}}$ и $W_{\text{В}}$ – массовые доли полимеров А и В в смеси ($W_{\text{А}} + W_{\text{В}} = 1$). Такие расчеты применяются многими авторами для оценки

совместимости полимерных компонентов в смеси и характеристики систем, в которых образуются интерполимерные комплексы. По наличию или отсутствию отклонения экспериментальной зависимости вязкости от расчетной аддитивной величины судят об образовании ИПК. Если экспериментальные значения вязкости превышают соответствующие аддитивные, то делается вывод о формировании поликомплексов, гидродинамический объем которых превышает суммарный гидродинамический объем исходных компонентов. Если экспериментальная кривая находится ниже расчетной, то делается вывод о наличии компактных комплексов. В случае совпадения экспериментальной и расчетной зависимостей вязкости от состава смеси принято считать, что комплексообразования не происходит.

Второй подход предусматривает сохранение ионной силы смеси растворов при изменении соотношения компонентов. В основу теста положено изоионное разбавление, используемое для оценки характеристической вязкости полиэлектролитов, но в качестве растворителя для полиэлектролитного компонента (А) используется раствор второго компонента – неионогенного полимера (В). В этом случае концентрация раствора полиэлектролита c_A (и, следовательно, ионная сила раствора) остается постоянной в течение всего опыта, тогда как концентрация второго компонента c_B в смеси растет. О формировании ИПК судят по виду зависимости приведенной вязкости смеси $\eta_{уд}/c$ от соотношения компонентов. При наличии минимума в таких координатах делается вывод об образовании компактных комплексов, а в случае линейной зависимости – об отсутствии комплексообразования. Разновидность этого подхода, в котором не проводится изоионного разбавления, рассмотрена далее в экспериментальной части пособия.

- Метод седиментации в ультрацентрифуге – позволяет фиксировать изменение массы, размера и формы частиц при образовании поликомплексов. На седиментограммах поликомплексов наблюдается один пик, подтверждающий, что ИПК является индивидуальным соединением, а не смесью исходных компонентов. Кроме того, данный метод может служить для отделения поликомплекса от непрореагировавших макромолекул.
- Метод светорассеяния – дает информацию о размере, форме и молекулярной массе частиц поликомплексов, однако он применим в случаях, когда изменение концентрации раствора поликомплекса не приводит к распаду его частиц на исходные компоненты (при разбавлении) или к ассоциации этих частиц в более крупные агрегаты (при повышении концентрации).
- Метод турбидиметрии – используется, если при формировании поликомплексов происходит их агрегация вследствие плохой растворимости. Он позволяет определять состав поликомплексов, судить о комплексообразующей способности полимеров, исследовать кинетику агрегации ИПК. Однако метод имеет существенные ограничения в случае сильной седиментации поликомплексов. Возможно также применение метода турбидиметрии для исследования процессов комплексообразования в системе гелевый полимер, поскольку образование комплексов в данном случае как правило сопровождается формированием мутной пленки на поверхности сетки.
- Методы коллоидной химии могут использоваться для изучения интерполимерных взаимодействий, поскольку комплексообразование и компактизация макромолекул оказывают значительное влияние на адсорбируемость полимеров на границе раздела вода-воздух. В ходе образования ИПК происходит изменение поверхностного натяжения растворов.

Литература к главе 7:

1. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // *Высокомолек. Соед.* 1979. Т.21А. № 2. -С.244.
2. Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов (Синтетические полимеры). - Алма-Ата: Наука, 1987, 112 с.
3. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. Динамика полимерных цепей в процессах структурных и химических превращений макромолекул // *Высокомолек. соед.* 1987. Т.29А. № 2. -С.211.
4. Rangarajan B., Coons L.S., Scranton A.B. Characterization of hydrogels using luminescence spectroscopy // *Biomaterials*, 1996, 17. - P.649-661.
5. Velada J.L., Cesteros L.C., Katime I. Infrared study of the interactions between poly(vinylpyridines) and poly(mono-n-alkyl itaconates) // *Appl. Spectroscopy*, 1996, 50, No 7. - P.893-899.
5. Perez-Gramatges A., Arguelles-Monal W., Peniche-Covas C. Thermodynamics of complex formation of polyacrylic acid with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and chitosan // *Polym. Bull.*, 1996, 37, P.127-134.
6. Miyoshi T., Takegoshi K., Hikichi K. High-resolution solid state ^{13}C n.m.r. study of the interpolymer interaction, morphology and chain dynamics of the poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) complex // *Polymer*, 1997, 38, No 10, P.2315-2320.
7. Usaitis A., Maunu S.L., Tenhu H. aggregation of the interpolymer complex of poly(methacrylic acid) and poly(vinyl pyrrolidone) in aqueous solutions // *Eur. Polym. J.*, 1997, 33, No 2, P.219-223.
8. Luo X., Goh S.H., Lee S.Y. Miscibility and interpolymer complexation of poly(1-vinylimidazole) with hydroxyl- and carboxyl-containing polymers // *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200, P.399-404.
9. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Kan V.A., Zotov A.A., Shaikhutdinov E.M. Interactions of linear and cross-linked polyacrylic acid with polyvinyl ether of ethyleneglycol in some aliphatic alcohols // *Polym. Bull.*, 2000, 44, P.563-568.
10. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Веснеболоцкая С.А. О корректности использования вискозиметрии как теста на комплексообразование в смесях полимеров // *Высокомолек. соед.*, 2002. Т.44Б. № 2. С.341.
11. Сергазиев А.Д., Хуторянский В.В., Рыскалиева Ж.Т., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Rosiak J.M. Полиэлектролитные комплексы гидрогелей поли-2-метакрилоилоксиэтилтриметиламмония хлорида с линейной полиакриловой кислотой в водных растворах // *Вестник КазГУ, Сер. хим.*, 2002, 25, № 1, С.112-116.

Глава 8. КОМПЛЕКСЫ И АССОЦИАТЫ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Нано размерные комплексы и ассоциаты линейных полимеров достаточно подробно исследовались ранее. Это интерполимерные комплексы, стабилизированные ионными взаимодействиями, водородными связями, это комплексы и ассоциаты макромолекул с ионами металлов, поверхностно-активными веществами, красителями, физиологически активными веществами и др. Большое внимание уделено ассоциатам наночастиц металлов со стабилизирующими их полимерами.

Ассоциат поли-2-акриламид-2-метил-1-пропансульфоната натрия с ПАВ- акрилоилоксиундецилтриметил-аммоний бромидом с бимодальным распределением частиц по размерам получен методом самоорганизации при смешении растворов в 0,05 н хлористом натрия в стехиометрическом отношении 1:1. Полимеризацией бимодального (рис. 43, слева) ассоциата полимер-мономерный ПАВ получен полиэлектролитный комплекс с унимодальным распределением и средним размером частиц около 100 нм определенным методом динамического рассеяния света (ДРС) (рисунок 43, справа). Наличие гидрофобных доменов в полиэлектролитном комплексе позволяет использовать их в качестве нано реакторов для включения магнетита и наночастиц серебра.

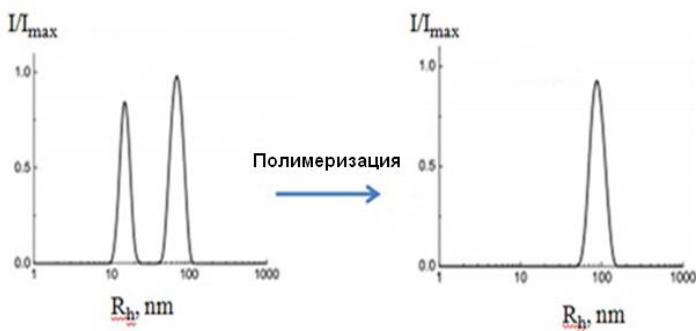


Рисунок 43 - Распределение по размерам частиц комплекса полиэлектролит-мономерный ПАВ (слева) и комплекса полиэлектролит-полимерный ПАВ (справа)

Изучена морфология комплексов додецил-стиролсульфокислоты с звездообразным полимером с 4 ветвями ПС-блок-П2ВП и ПС, а также с гетерогенной звездой с ветвями ПС и П2ВП (рисунок 44). В случае гетерозвезды температура перехода порядок-беспорядок значительно возрастает.

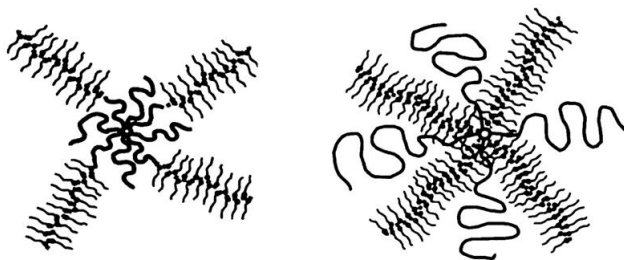


Рисунок 44 - Схема строения комплекса звездообразный полимер – ПАВ

Исследованы структурно-динамические свойства звездообразного полимера с центральным каликсареновым ядром и лучами поли(изобутироилэтиленамин)- ω -пиперазина методом поляризованной люминесценции. Показано, что в водных растворах эти макромолекулы существуют в виде агрегатов, включающих пять молекул. При добавлении в раствор полиметакриловой кислоты образуется мицелла со смешанной опушкой. Стабильность такой частицы обеспечивается формированием интерполимерного комплекса ПМАК и с лучами звезды и с ее ядром, стабилизированного водородными связями и гидрофобными взаимодействиями соответственно.

Комплексы ионов Tb^{3+} с звездообразными полимерами с центральным ядром 4-трет-бутилкаликс аренами и олигоэтиленоксидными лучами изучены методами спектроскопии возбуждения и люминесценции. Установлено образование комплексов полимеров с ионами тербия состава 1:1 и 1:2. Поскольку интенсивность люминесценции иона редкоземельного металла в присутствии полимера возрастает на

два порядка, то эти комплексы являются перспективными в качестве фотолуминесцентных сенсоров.

Сульфонированием звезды ПС получен сильный звездообразный полиэлектролит. Он был использован как темплат для синтеза электропроводящего полианилина.

Полиэлектролитные звезды могут образовать интерполимерные комплексы с противоположно заряженными цепями. Изучено комплексообразование звезд ПАК с различным числом лучей (5, 8 и 21) с линейным поли-4-винилэтилпиридиний бромидом. Получены как растворимые, так и нерастворимые комплексы линейный полимер-звезда в зависимости от соотношения компонентов, числа лучей звезды, ионной силы. Картина сходна с формированиями ПЭК из линейных полимеров.

Частицы Януса являются несимметричными структурами, где и ядро, и корона могут состоять из разных по природе компонентов (рисунок 45). Они, например, могут быть получены радикальной полимеризацией разных мономеров на границе жидкость-жидкость. В системе вода-масло были синтезированы частицы Януса, содержащие ветви из акриламида и полистирола, расположенные по разные стороны частицы. Частицы Януса могут быть получены также последовательной прививкой на противоположные части готового ядра мицеллы.



Рисунок 45 - Схематическое изображение звездообразной частицы Януса

Синтезированы полимерные частицы Януса (рисунок 45) на основе поли-L-лактида с одной стороны и полистирола, функционализированного либо аминными, либо карбоксильными группами с другой стороны. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что сторона поликислоты селективно связывает наночастицы серебра (рисунок 46).

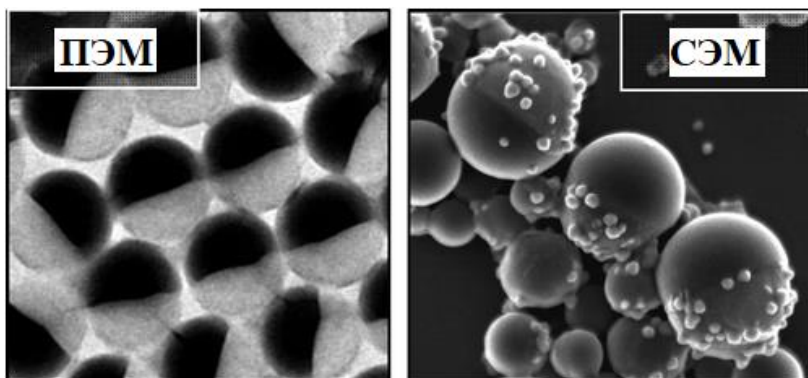


Рисунок 46 - ПЭМ и СЭМ снимки частиц Януса, одна сторона которых связывает наночастицы серебра

Показана возможность разделения по заряду органических ионов полимерными мицеллами блоксополимеров в селективных растворителях. Катионные красители связываются гидрофильной оболочкой ПАК блоксополимера с ядром полистирола, анионные красители – оболочкой ПЭИ сополимера с ядром цетилоксибензальдегида.

Получены ассоциаты на основе магнитных наночастиц Fe_3O_4 ($d=2,5$ нм) и мицелл с ядром полистирола ($d\sim 40$ нм) и опушкой из полиакриловой кислоты толщиной примерно 50 нм. Магнитные наночастицы, связанные полиакриловой кислотой, стабильны в растворе и легко выделяются при изменении pH.

Получены ассоциаты наночастиц серебра и стабилизирующих их полиакрилатных цепей *in situ*

фотоэмульсионной полимеризацией акрилата серебра на ядрах полистирола покрытых фотоинициатором.

Полиэлектролитные щетки структуры ядро-корона могут служить одномерными темплатами для различных частиц. На рисунке 47 приведена схема получения наночастиц металлов (рисунок 47) путем комплексообразования ветвей опушки мицеллы с ионами металлов с последующим их восстановлением.

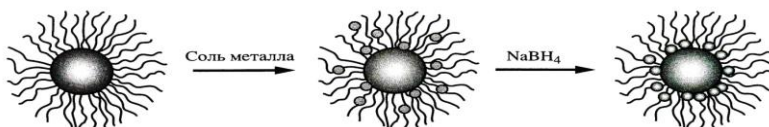


Рисунок 47 - Схема темплатного синтеза наночастиц металлов в мицеллах блок-сополимеров

Полимерная щетка из ветвей гидрохлорида поли-2-аминоэтилметакрилата использована для получения биметаллических наночастиц Au/Pt.

Системы бинарных щеток, состоящие из термо- и pH чувствительных полимеров, обладают большими возможностями изменения конформации при изменении pH или температуры. Это позволяет регулировать захват или вытеснение субстратов (рисунок 48) варьированием внешних условий.

Методом *in situ* синтеза наночастиц Pt и Pd в бинарной щетке ПИПАА-П2ВП получены on-off катализаторы, откликающиеся на изменение температуры. Только П2ВП реагирует с ионами металлов, с последующим их восстановлением. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано отсутствие иммобилизации наночастиц металла в монощетках ПИПАА.

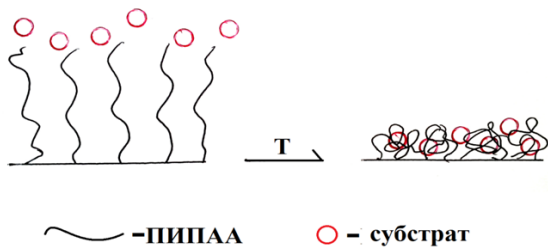


Рисунок 48 - Связывание субстрата термочувствительной полимерной щеткой ПИПАА при повышении температуры

Изучена реакция восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол. Показано, что при повышении температуры выше 33°C происходит уменьшение скорости реакции из-за возникновения барьера из сколлапсированного ПИПАА для диффузии субстрата к катализатору (рисунок 49).

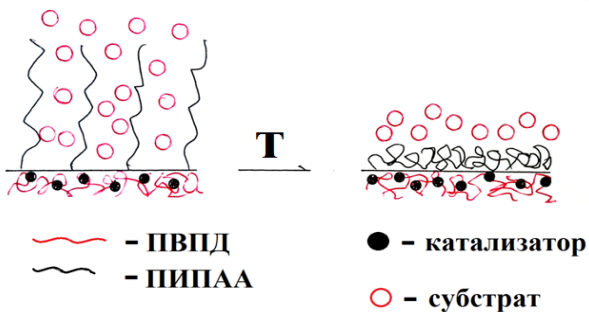


Рисунок 49 - Схема изменения действия катализатора при повышении температуры

Полиэлектролитные щетки также способны к образованию комплексов с противоположно заряженными полиэлектролитами и ПАВ, что приводит к коллапсированию щеток с формированием сфер.

Использование дендримеров, содержащих функциональные аминогруппы, позволяет обойтись без дополнительных восстановителей при получении наночастиц металлов. Дендример является одновременно и восстановителем

ионов металлов, и стабилизатором образующихся наночастиц, инкапсулированных в полости дендримера. На рисунке 50 приведена схема образования нанокластеров металла в объеме дендримера.

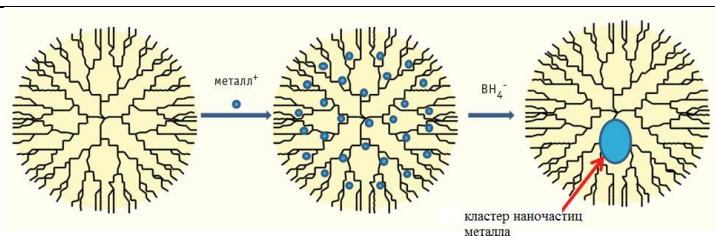


Рисунок 50 - Схема образования кластера наночастиц металла во внутренней сфере дендримера

Металлдендримеры обладают высокой селективностью и числом оборотов катализа в несколько раз большим по сравнению с палладием на окиси алюминия. ПАММ дендример, функционализированный палладием и медью и инкапсулированный в нанотрубки поли-*p*-фенилена, показал каталитическую активность в реакции Сузуки-Мияури (рисунок 51).



Рисунок 51 - Схематическое изображение нанотрубки с включенным в нее катализатором

Возможно получение комплексов фибриллярных структур крейзированных полимеров с различными низко-и высокомолекулярными соединениями в адсорбционно-активных средах.

На рисунке 52 приведено строение слоистой структуры комплекса поли-4-винилпиридина с пентадецилфенолом, стабилизированного кооперативной системой водородных связей. Ламеллярная многослойная структура с периодичностью 3,5 нм формируется в процессе самоорганизации. Структура стабилизирована не только кооперативными водородными связями, но также гидрофобной ассоциацией углеводородных радикалов ПАВ.

Процесс самоорганизации осуществляется подобно стекингу, когда очередная молекула ПАВ стремится занять место рядом с молекулой, уже связанной с полимерной цепью. Затем происходит образование нового слоя ПАВ вследствие гидрофобного взаимодействия длинных углеводородных радикалов с таковыми предыдущего слоя. После завершения образования этого слоя фенольные головки ПАВ снова взаимодействуют с атомами азота поливинилпиридина с формированием следующего слоя и т.д.

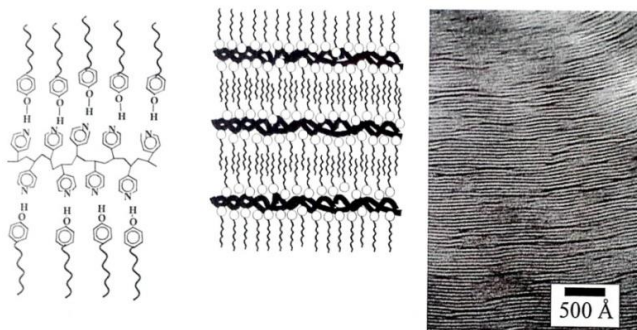


Рисунок 52 - Наноразмерная гребнеобразная слоистая структура комплекса поли-4-винилпиридина с пентадецилфенолом

Методом мало углового рентгеновского рассеяния (МУРР) при изменении температуры был обнаружен переход порядок (слоистая структура)-беспорядок (клубковая структура) при 65°C (рисунок 53) в системе П4ВП-пентадецилфенол, образующей гребнеобразный комплекс состава 1:1, с формированием ламеллярной структуры при низкой температуре.

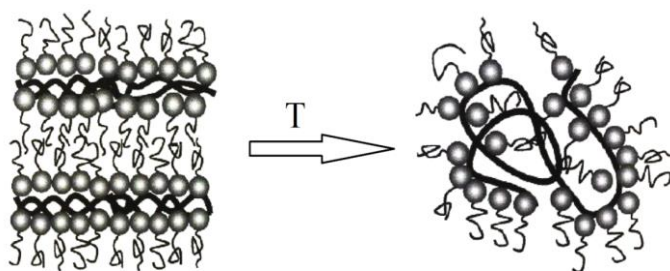


Рисунок 53 - Схема разрушения слоистой структуры П4ВП-ПАВ с повышением температуры

Многослойные гибридные полимер-неорганические структуры могут быть получены поочередным погружением пластинки субстрата (подложки) в раствор полимера, затем в суспензию неорганического компонента (серебро, золото, оксид титана и др.). Причем каждый шаг сопровождается увеличением толщины пленки примерно на 2 нм для неорганического компонента и на 1,6 нм для полимера.

На рисунке 54 приведена схема формирования самоорганизованных слоев из TiO_2 и ПССNa. В результате получаются прозрачные пленки, содержащие до 120 слоев (60 бислоев) с толщиной каждого бислоя полиэлектролит- TiO_2 около 3,6 нм.

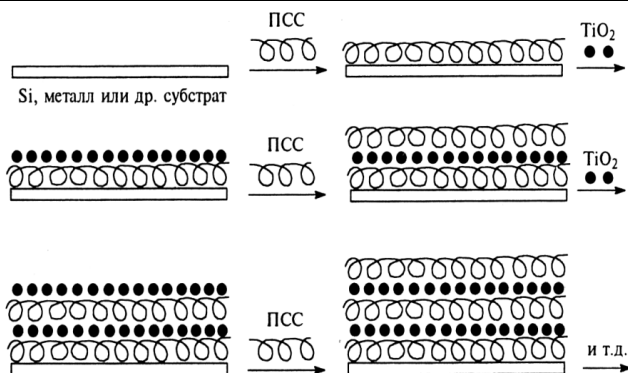


Рисунок 54 - Схема получения многослойной структуры, включающей слои полистиролсульфокислоты и диоксида титана

На рисунке 55 показан процесс внедрения ионов металла между слоями поликислоты и полиоснования с образованием тройного полимер, металлического комплекса мультислойной структуры. Этот комплекс проявил высокую каталитическую активность в реакции окисления толуола.

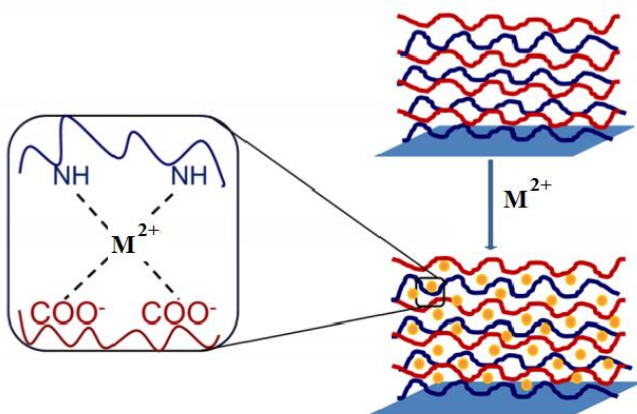


Рисунок 55 - Внедрение ионов металла в многослойную пленку

Получены такие же структуры с участием ионов кобальта меди и палладия. Изучено влияние различных факторов (природа полимера, температура, pH, ионная сила) на число слоев, их толщину и шершавость, а также подобраны оптимальные условия получения тройных полимер-металлических комплексов-активных катализаторов окисления толуола в мягких условиях. Многослойные структуры на основе полисахаридов (хитозан и карбоксиметилцеллюлоза), содержащие антибактериальный агент – триклозан, показывают более высокую антибактериальную активность по сравнению с контролем.

На рисунке 56 показана схема получения мультислойных тройных полимерметаллических комплексов двух видов, где

наночастицы золота находятся либо между разнозаряженными полиэлектролитами или между их бислоями.

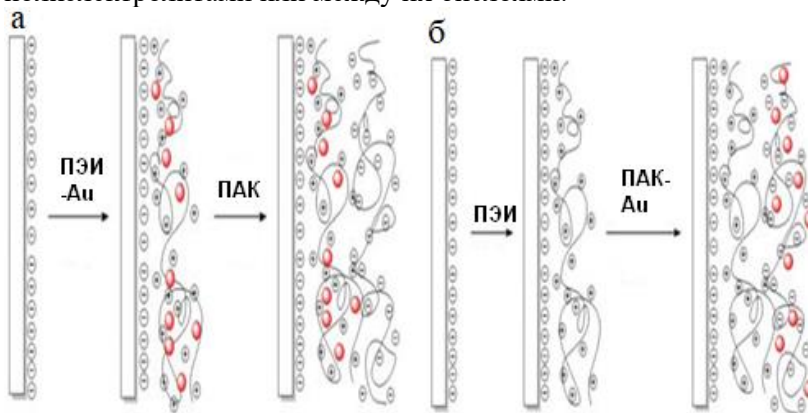


Рисунок 56 - Схематическое представление формирования мультислойных структур (ПЭИ-нано Au/ПАК) n (а) и (ПЭИ/ПАК-нано Au) n (б)

Большой интерес представляют так называемые комплексы включения где макромолекулы находятся между слоями силикатов, сульфидов, оксидов. Получены комплексы включения полианилина, политиофена, полипиррола в наноразмерных полостях сульфида молибдена. Такие комплексы можно получить из готовых компонентов, а также методом *in situ* полимеризации.

Предложена слоистая наноструктура, включающая квантовые точки селенида кадмия, внедренные в смектическую матрицу поли-4-акрилоилоксиалкоксибензойной кислоты (рисунок 57).

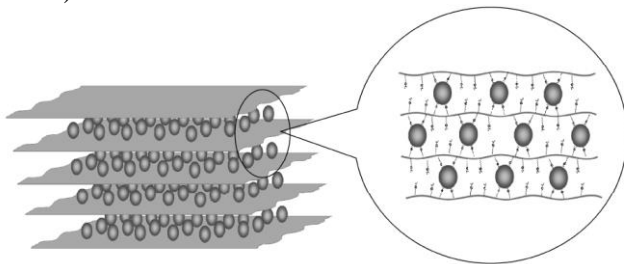


Рисунок 57 - Схема слоистой структуры полимер –квантовые точки CdSe.

Исследовалось взаимодействие катионных наногелей с линейным полистиролсульфонатом натрия со степенью полимеризации 8 и 2500 методом лазерного микроэлектрофореза. По мере увеличения содержания полианиона в системе ζ -потенциал вначале не меняется и только при достижении некоторого критического соотношения компонентов ($n_{кр}$ =полианион/наногель) его значение снижается, проходит через нуль и принимает отрицательные значения.

Наногели могут быть использованы для получения комплексов с ионами металлов и далее путем восстановления наночастиц металлов с одновременной их стабилизацией полимером (рисунок 58).

Наногель ПИПАА-малеаткарбоксиметилхитозан использовался как микрореактор для *in situ* формирования наночастиц серебра. Частицы стабильны в широком интервале pH 2-10 и температур 15– 50°C. Композиция, как и исходный наногель претерпевает конформационный переход при повышении температуры при 32°C и при 35°C при pH3 и pH8 соответственно. Образуются разнообразные комплексы и ассоциаты с различными низко- и высокомолекулярными соединениями.

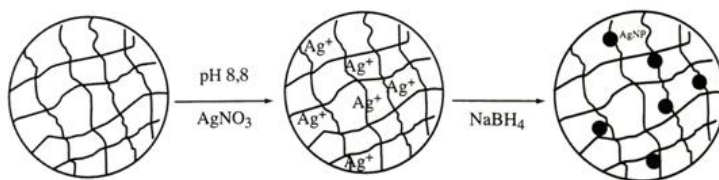


Рисунок 58 - Схема получения наночастиц серебра в объеме наногеля

Наночастицы металлов можно получить также в сшитой оболочке мицелл. На рисунке 59 показана схема получения наночастиц металлов в сшитой наногелевой оболочке. Сначала происходит комплексообразование ионов металла с функциональными группами оболочки, затем металл восстанавливается с формированием наночастиц, включенных в объем сетки.



Рисунок 59 - Синтез наночастиц металла в мицелле с ядром полистирола и оболочкой из сшитого полиизопрпилакриламида

Особый интерес представляет случай, когда оболочка является стимул-чувствительной, например, состоящей из ПИПАА, чувствительного к температуре. При повышении температуры выше НКТС происходит сильное сжатие оболочки (рисунок 60). На рисунке 60 видна контракция оболочки из сшитого ПИПАА, содержащего ионы металла с повышением температуры, что приводит к сильному снижению каталитической активности. Такая система может служить основой on-off катализаторов, так как набухшая оболочка свободно пропускает реагенты к частицам катализатора, а сжатая препятствует этому. Соответственно включается или выключается процесс катализа. Подтверждающие этот механизм результаты получены для мицелл с ядром ПС и оболочкой из ПИПАА, содержащей наночастицы палладия в реакции восстановления 4-нитрофенола. Таким образом, сетка наногеля играет роль нанореактора.

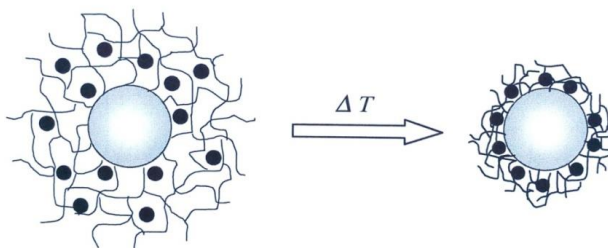


Рисунок 60 - Конформационный переход термочувствительной оболочки из ПИПАА мицеллы с ядром ПС, содержащей наночастицы металла

Металлические наночастицы, стабилизированные наногелем на основе сополимера ПИПАА-блок-П4ВП, являющимся и

температуро-чувствительным и рН-чувствительным, использованы для регулирования каталитической активности в реакции восстановления 4-нитрофенола.

Таким образом макромолекулярные наноразмерные объекты-звездообразные полимеры, мицеллы, фибриллы, нанотрубки, дендримеры, мультислой, наногели образуют комплексы и ассоциаты с различными низко- и высокомолекулярными соединениями, обладающие широким набором свойств, что дает возможность их применения в самых различных областях.

Литература

1. Бектуров Е.А. Изв. НТО «КАХАК». - 2016. - № 4. - С.
2. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. - 1982. - Т.56. - С.1447-1479
3. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. - 198. - V. 45. - P. 1-130
4. Bekturov E. A., Vimendina L. A. // Adv. Polym. Sci. - 1981. - V. 41. - P. 99-148
5. Macromolecular complexes in chemistry and biology. - N-Y. - 1994. - 359 p.
6. Ciardelli F., Tsuchida E., Wohrle D. // Macromolecule-Metal Complexes. - Berlin. -1996. 318 p.
7. Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. // Полимерные комплексы. - Семей. - 2003. - 285 с.
8. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. // Наночастицы металлов в полимерах. - Москва. - 2000. - 672 с.
9. Ибраева Ж.Е., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. // Стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами. - Саарбрюккен ФРГ. - 2013. - 367 с.
10. Toshima N. // Macromol. Symp. - 2000. - V. - 156. - P. 45-52
11. Fetin P., Zorin I., Povshednaya M. et al. // Int. Symp. Polyelectrolytes. - Moscow. -2016. - Poster 29
12. Nandan S., Lee C-H., Chen H-L. et al. // Macromolecules. - 2005. - V.38. - P.10117-10121
13. Некрасова Т.Н., Паутов В.Д., Ананьева Т.Д. и др. // Высокомогл. Соед. - 2015. -Т.57. - С.8-14
14. Смыслов Р.Ю., Некрасова Т.Н., Теньковцев А.В. // Сб. Физика-химия полимеров. - Тверь. - 2012. - №18. - С.244-249.
15. Chu C.C., Wang Y.W., Wang L. et al. // Synth. Met. - 2005. - V.153. - P.321-328
16. Pergusov D.V., Babin I.A., Plamper F.A. et al // Langmuir. - 2008. - V.24. - P.6414-6420

17. Zhan T., Dong B., Qi H. et.al. // *J.Polym.Sci. Polym.Phys.* - 2014. - V.52. - P.1620-1627
 18. Urban M., Freisinger B., Ghazy O., et al. // *Macromolecules.* - 2014. - V.47. - P.7184-7195
 19. Wan D., Jin M., Pu H. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* -2014, - V.52. - P.872-878
 20. Wang W., Li L., Yu X. et al. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* - 2014. - V.52. - P.1681-1689
 21. Lu Y., Mey Y., Schrunner M., et al. // *J. Phys. Chem.* - 2007. - V.111. - P.7676-7682
-
22. Djalali R., Li S.Y., Schmid M. // *Macromolecules.* - 2002. - V.35. - P.4282-4290
 23. Ishizu K., Tsubaki K., Uchida S. // *Macromolecules.* - 2002. - V.35. - P.10193-10201
 24. Isuzu K., Kakinuma H., Ochi K. et al. // *Polym. Adv. Technol.* - 2005. - V.16. - P. 834-841
-
25. Schrunner M., Proch S., Mey Y., et al. // *Adv. Mater.* - 2008. - V.20. - P.1928-1934
-
26. Kroning A., Furschner A., Aulich D. et al. // *Appl. Mater. Interfaces.* - 2015. - V.7. - P. 12430-12439
-
27. Koenig M., Magerl D., Philipp M., et al. // *RSC. Adv.* - 2014. - V.4. - P.17579-17585
 28. Stoerkle D., Duschner S., Neimann M. et al. // *Macromolecules.* - 2007. - V.40. -P.7998-8004
 29. Stoerkle D., Duschner S., Schmidt M. et al. // *Macromolecules.* - 2008. - V.41. -P.9067-9074
 30. Xu Y., Bolissetty S., Ballaff M., et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 2009. - V.131. -P.1640-1646
-
31. Keki S., Torok J., Dea G. et al. // *J. Colloid and Interface Sci.* - 2000. - V.229. - P.550-557
 32. Музафаров А.М., Василенко Н.Г. - *Природа.* - 2011. - №6. - С.3-10
 33. Canilho N., Kasemi E., Schluter A.D. // *Macromol. Symp.* - 2008. - V.270. - P.58-66
 34. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogachova V.B. et al. // *Macromolecules.* - 1998. - V.31. - P.5142-5150
 35. Izumrudov V.A., Kuchkina N.V., Rusanov A.L. // *Polymer. Sci.* - 2009. - V.A51. -P.229-241
-

36. Лезов А.В., Полушина Г.Е., Лезов А.А. и др. // *Высокомогл. Соед.* - 2013. - Т.55. -С.149-157
 37. Choi S., Eom Y.K., Kim H.K. et al. // *Chem. Lett.* - V.43. - P.1303-1304.
 38. Krishnan A.R., Sreekumar K. // *Soft Mater.* - 2010. - V.8. - P.114-120
 39. Шифрина З.Б., Бронштейн Л.М. // *Рос.нанотехнологии.* - 2009. - Т.4. - С.32-55
 40. Shen H., Akagi N., Akashi M. // *Chem. Lett.* - 2015. - V.45. - P.220-221
 41. Вольнский В.А., Бакеев Н.Ф. // *Структурная организация аморфных полимеров.* - Москва. - 2005. - 352 с.
 42. Вольнский А.В., Штанчаев Ф.Ш., Занегин В.Д. и др. // *Высокомогл. Соед.* - 1985. - Т. А27. - С.831-837
 43. Вольнский В.А., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф. // *Высокомогл. Соед.* - 1986. - Т. А28. - С.1253-1261
 44. Brinke G., Ikkala O. // *Macromol.Symp.* - 2003. - V.203. - P.103-178
 45. Ruokolainen J., Brinke G., Ikkala O. et. al. // *Macromolecules.* - 1996. - V.29. -P.3409-3415

 46. Yang S., Zhang Y., Wang I. et al. // *Langmuir.* - 2006. - V. 22. - P. 338-346
 47. Liu Y., Wang A., Clans R. // *J. Phys. Chem.* - B. -1997. - V. 101. - P. 1385-1392
 48. Mentbaeva A., Ospanova A., Tashmukhamedova Zh. et al. // *Langmuir.* - 2012. - V. 28. - P.11948-955
 49. Ospanova A.K., Mentbaeva A. N., Tashmukhamedova Zh. H. et al. // *Int. Symp. Polyelectrolytes.* - Moscow. – 2016. - Poster 82
 50. Ospanova A. K., Omarova R.A., Iskakova M. K., et al. // *Int.Symp. Polyelectrolytes.* - Moscow. – 2016. - Poster 83
 51. Tatykhanova G., Baktanov N., Kudaibergenov S. // *Int.Symp. Polyelectrolytes.* -Moscow. – 2016. - Poster 49
 52. Kanatzidis M. G., Bisstsur R., De Groot S. et al. // *Chem. Mater.* - 1993. - V.5. - P. 595
 53. Shandryuk G. A., Matukhina E.V., Vasiliev R. B. et al. // *Macromolecules.* - 2008. -V. 41. - P. 2178
 54. Максимова Е.Д., Файзуллоев Е.Б., Изумрудов В.А. и др. // *Высокомогл. Соед.* -2012. - Т.54. - С.236
 55. Bekturov E.A., Frolova V.A., Bimendina L.A. // *Macromol. Chem. Phys.* - 1999. -V.200. - P.431-435
 56. Sugikawa K., Kubo A., Ikeda K. // *Chem. Lett.* - 2016. - V. 45. - P.60-66
 57. Zhang J. T., Wei G., Keller T. F. et al. // *Macromol. Mater. Eng.* - 2010. - V.295. - P. 1049-1057
-

Глава 9. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И АСПЕКТЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

В последние годы значительный прогресс в области современной полимерной науки и технологии привел к созданию большого числа макромолекулярных композиций на основе ИПК, среди которых особое внимание исследователей уделяется получению ограниченно растворимых материалов: гидрогелей и гидрогелевых пленок, микро- и нанокомпозиций и т.д. Стимулчувствительные свойства таких полимерных материалов, обратимо реагирующих на изменения параметров внешней среды: температуры, рН, ионной силы раствора, электрического и магнитного полей и др., и в то же время обладающих улучшенными сорбционными и механическими характеристиками, являются перспективными и представляют особый интерес для химии полимеров и современной медицины и биотехнологии.

Scott и Peppas методом релаксационной ^{13}C ЯМР-спектроскопии исследованы сильносшитые полимерные сетки на основе олигоэтиленгликоль мультиакрилатов (ОЕГ-МА) и АК, полученные радикальной фотополимеризацией. Свойства полученных материалов проявляют сложную зависимость от структуры и состава сеток. Так, количественный динамикомеханический анализ, а также эксперименты по сорбции воды и ацетона демонстрируют сшитую структуру пленок, зависящую от присутствия АК даже в тех случаях, когда ОЭГ должен определять состояние сетки (длинные олигомеры). Данные показывают, что внутримолекулярное взаимодействие олигомеров ослабляется с увеличением содержания АК.

Сополимеры АК-со-ААМ, а также ВПС на их основе получены Vouillot и др., изучена их рН- и термочувствительность методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Показано, что размеры частиц водорастворимых сополимеров увеличиваются с повышением температуры, т.е. проявляется положительное набухающее поведение, что

обусловлено постепенным разрушением водородных связей в структуре сегмент-сегмент. В отличие от водорастворимых сополимеров набухающее поведение ВПС претерпевает фазовый переход в более узком интервале температур, что, по мнению авторов, связано с большей эффективностью "застежки" (zip-эффект) между макромолекулами.

В цикле работ получены ВПС на основе ПНИПААМ-ПАК, исследовано их набухание в водных растворах при изменении рН и температуры. Показано, что введение даже небольших количеств ионного полимера значительно влияет на температурную чувствительность гелей, объемно-фазовый переход наблюдается при рН ниже чем pK_a поликислоты, при более высоких рН набухание не зависит от температуры.

Аномальное термочувствительное поведение ВПС на основе ПНИПААМ-ПАК обнаружено Shin с сотрудниками в интервале температур 5-85°C при низких рН. Показано, что с увеличением температуры до 70 °C происходит сжатие сеток за счет усиления гидрофобных взаимодействий между макромолекулами ПНИПААМ, дальнейшее увеличение температуры вызывает набухание гидрогеля из-за разрушения водородных связей между разнородными макромолекулами. Уменьшение рН способствует уменьшению амплитуды набухания/сжатия.

Сополимерные гидрогели и ВПС ПНИПААМ-ПМАК изучены с помощью поляризационной 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Увеличение содержания МАК в составе гелей уменьшает подвижность молекулярных цепей, о чем свидетельствуют уширенные водородные пики в ЯМР-спектрах. Это связано с образованием водородных связей, служащих дополнительными узлами сшивания между полимерами. Следует отметить, что в ВПС интенсивность водородных связей гораздо выше, чем в сополимерах, о чем свидетельствует появление нового пика в области карбонильных сдвигов для ПМАК.

Новые рН- и электрочувствительные ПВПС на основе ПВС и галуароновой кислоты (ГК) получены Kim с соавторами. При изучении набухания гелей при включении/выключении

электрического тока показано, что они проявляют характерное сжатие/набухание, соответственно. Гели с эквимольным соотношением звеньев поликислоты и ПВС проявляют наибольшую электрочувствительность, тем временем 3:1 мол. - лучше набухают, что обусловлено особенностями комплексообразования между полимерами.

В работе изучено набухание ВПС макромера полипропиленоксида (МППО) с ПАК при изменении температуры от 25 до 45 °С. Показано, что ВПС с большим содержанием ПАК (гидрофильный компонент) проявляют положительное набухание при увеличении температуры, в то время как при большем содержании МППО (гидрофобный компонент) наблюдается обратная зависимость. Полученные данные авторы связывают с разрушением водородных связей с температурой, тогда как гидрофобные взаимодействия усиливаются.

Аналогичные результаты по изучению рН- и термочувствительности ВПС на основе ПВС-ПАК получены Lee с соавторами. Методом ИК-спектроскопии показано, что в ВПС формируются межмолекулярные водородные связи, что обуславливает набухание сеток при изменении внешних параметров. Относительное изменение массы ВПС при набухании, отнесенное к корню квадратному от времени, обнаруживает как подчинение закону Фика, так и отклонение от него. Так, для ВПС с меньшим содержанием ПАК подчинение закону Фика сохраняется, что обусловлено разрушением водородных связей между полимерами. Высокое содержание поликислоты приводит к появлению дополнительного отталкивания макроцепей, а природа набухания обусловлена релаксационными процессами в структуре сеток.

Наносферы на основе привитых сополимеров ПЭГ-г-МАК изучены Ferras и др. Размеры полученных частиц оценивались с помощью фотонкорреляционной спектроскопии, а морфология - криогенной СЭМ и ТЭМ. Показано, что размеры частиц контролируются в основном концентрацией мономеров в водном растворе, при этом стабильные дисперсии наносфер с узким распределением частиц по диаметру образуются при полимеризации мономеров до их концентрации 0.016 г/мл.

Показано, что, варьируя мольным соотношением мономеров, концентрацией СА, можно регулировать рН-чувствительное набухание наночастиц.

Упрощенная схема получения наночастиц на основе сополимера декстран-г-АК в водных растворах представлена Tang с соавторами. Образование наночастиц размером 40-140 нм носит одноступенчатый характер, т.е. достигается полимеризацией АК в присутствии декстрана, инициатора полимеризации - ионов церия и сшивающего агента МБААМ в кислой среде (рН 1-2) и не требует присутствия органических растворителей или ПАВ. Данные СЭМ и ТЭМ анализа демонстрируют достаточную устойчивость структуры полученных наночастиц, благодаря существованию водородных связей между звеньями декстрана и ПАК.

Одно- и мультислойные композиции на основе ИПК, образованные посредством водородных связей, рассматриваются в качестве перспективных биоматериалов и носителей ЛВ. Мультислойные пористые и непористые наноконструкции на основе поликомплексов ПВП с ПМАК получены на поверхности микрокристаллов AgCl и SiO₂ в их водных дисперсиях при 5-6-кратном последовательном добавлении к ним полимеров. На микрокристаллах - "ядрах" ПВП-ПМАК формируют пленочные мультислои - "корону". При обработке полученных непористых композиций растворами 0.1 М KSCN и 0.01 М HNO₃ в течение 24 ч происходит растворение ядер, стенки мультислоев сжимаются, и образуются поры. Кинетика образования и структура мультислоев изучена с помощью УФ-спектроскопии, ИКСФ, СЭМ анализа и динамического лазерного светорассеяния.

Предпринята попытка осадить биоинертные полиэлектролитные слои на основе ПААМ-ПАК на коллоидные частицы средним диаметром 1.7 мкм при низких рН (3.0-3.5) путем последовательного накопления слоев, образующихся посредством водородных связей. Процесс формирования слоев изучен кофокусной лазерно-флюоресцентной микроскопией, ИКСФ и микроэлектрофорезом. Показано, что пленочные слои, покрывающие частицы, не вызывают их флокуляции. Слегка подшитые карбодиимидом мультислои проявляют отличную

стабильность в физиологических условиях, тогда как необработанные пленки растворяются, при этом модифицированные поверхности проявляют улучшенное противодействие адгезии к клеткам млекопитающих и могут рассматриваться как потенциальные медицинские материалы.

Higashi с соавторами изучено взаимодействие ПМАК с ПЭГ на границе воздух-вода, при этом ПЭГ модифицирован длинными алкильными звеньями разной природы, образующих стабильный монослой на поверхности воды. При добавлении соответствующего полимера-гостя изотерма π -A существенно изменяется из-за перестройки сетки водородных связей и образованием ИПК. Показано, что комплексы амфифильных полимеров способны к распознаванию других макромолекул. Авторы уверены, что полученные системы имеют важное значение для практического применения, к примеру, при создании сенсоров, а также могут выступать в качестве модели биофункционального полимера.

Литература к главе 9:

1. Scott R.A., Peppas N.A. Compositional effects on network structure of highly cross-linked copolymers of PEG-containing multiacrylates with acrylic acid // *Macromolecules*- 1999.- V.32.- P.6139-6148.
2. Bouillot P., Vincent B. A comparison of the swelling behaviour of copolymer and interpenetrating network microgel particles // *Colloid Polym Sci.*- 2000.- V.278.- P.74-79.
3. Dhara D., Nisha C.K., Chatterji P.R. Interpenetrating networks of poly(N-isopropylacrylamide) with anionic and cationic polymers // *Macromol. Chem. Phys.*- 2001.- V.202.- P.3617-3623.
4. Shin B.Ch., Jhon M.Sh., Lee H.B., Yuk S.H. pH/temperature dependent phase transition of an interpenetrating polymer network: anomalous swelling behavior above lower critical solution temperature // *Eur. Polym. J.*- 1998.- V.34, №11.- P.1675-1681.
5. Diez-Pena E., Quijada-Garrido I., Barrales-Rienda J.M., Wilhelm M., Spiess H.W. NMR studies of the structure and dynamics of polymer gels based on N-isopropylacrylamide (NiPAAm) and methacrylic acid (MAA) // *Macromol. Chem. Phys.*- 2002.- V.203.- P.491-502.
6. Kim S.J., Lee Ch.K., Lee Y.M., Kim I.Y., Kim S.I. Electrical/pH-sensitive swelling behavior of polyelectrolyte hydrogels prepared with hyaluronic acid-poly(vinyl alcohol) interpenetrating polymer networks // *React. Funct. Polym.*- 2003.- V.55.- P.291-298.
7. Kim S.J., Lee K.J., Kim I.Y., An K.H., Kim S.I. Preparation and charac-

teristics of poly(propylene glycol) and poly(acrylic acid) interpenetrating polymer network hydrogels // *J. Appl. Polym. Sci.*- 2003.- V.90.- P.1384–1388.

8. Lee Y.M., Kim S.H., Choz Ch.S. Synthesis and swelling characteristics of pH and thermo-responsive interpenetrating polymer network hydrogel composed of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) // *J. Appl. Polym. Sci.*-1996.- V.62.- P. 901-311.

9. Robinson D.N., Peppas N.A. Preparation and characterization of pH-responsive poly(methacrylic acid-*g*-ethylene glycol) nanospheres // *Macromolecules*- 2002.- V.35.- P.3668-3674.

10. Tang M., Dou H., Sun K. One-step synthesis of dextran-based stable nanoparticles assisted by self-assembly // *Polymer*- 2006.- V.47.- P. 728-734.

11. Dou H., Tang M., Sun K. A facile one-pot synthesis to dextran-based nanoparticles with carboxy functional groups // *Macromol. Chem. Phys.* - 2005.- V.206.- P. 2177-2181.

12. Yang S., Zhang Y., Yuan G., Zhang X., Xu J. Porous and nonporous nanocapsules by H-bonding self-assembly // *Macromolecules*- 2003.- V.37- P.10059-10062.

13. Yang S.Y., Lee D., Cohen R.E., Rubner M.F. Bioinert solution-cross-linked hydrogen-bonded multilayers on colloidal particles // *Langmuir*- 2004.- V.20.- P.5978-5981.

14. Higashi N., Matsumoto T., Niwa M. Chain length discrimination of water-soluble polymers by a poly(methacrylic acid) or poly(oxyethylene) segment-carrying assemblies at the air-water interface // *Langmuir*- 1994.- V.10.- P.4651-4656.

Глава 10. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1

Определение состава поликомплексов в системе поликарбоновая кислота – неионогенный полимер методом турбидиметрического титрования

Цель работы: Исследование комплексообразования в системе поликарбоновая кислота – неионогенный полимер и определение состава образующихся интерполимерных комплексов методом турбидиметрии.

Реактивы

Водные растворы полиакриловой кислоты (ПАК), поливинилового спирта (ПВС), поливинилпирролидона (ПВП) и поливинилового эфира этиленгликоля (ПВЭЭГ) концентрации 0.01 осн.-моль / л (рН = 2)

Оборудование

- Спектрофотометр и кюветы
- Химические стаканы (50 мл)
- Мерные пипетки (5, 10 мл)
- Магнитные мешалки
- Бюретки для титрования (10 мл)

Методика работы: Включают спектрофотометр, устанавливают требуемую длину волны (390-450 нм) и дают ему прогреться в течение 15-20 минут. В исследуемую кювету и кювету сравнения наливают дистиллированную воду, помещают их в спектрофотометр и производят установку «нуля». В химический стакан наливают 5 мл 0.01 осн.-моль/л раствора ПАК. Затем часть раствора переливают в исследуемую кювету, помещают в спектрофотометр и измеряют мутность раствора. Затем начинают турбидиметрическое титрование, добавляя по 0.2 мл раствора неионогенного полимера и перемешивая в течении 30-60 секунд и измеряя значения мутности на спектрофотометре. Титрование завершают при добавлении 10 мл раствора неионного полимера в раствор поликислоты. Результаты измерений заносят в следующую таблицу:

$V_{\text{неионного полимера, мл}}$	$n = \frac{[\text{неионный полимер}]}{[\text{ПАК}]}$	D

Расчет отношения $n = \frac{[\text{неионный полимер}]}{[\text{ПАК}]}$ проводят по формуле:

$$n = \frac{(0.01 \text{ осн.-моль/л} \cdot V_{\text{неионного полимера}})}{(0.01 \text{ осн.-моль/л} \cdot 5 \text{ мл})},$$

или

$$n = \frac{V_{\text{неионного полимера}}}{5}$$

Результаты измерений представляют в виде графика зависимости $D = f(n)$.

Задание:

- Определить состав образующегося ИПК
- Написать схему комплексообразования
- Проанализировать возможность образования ИПК при различных значениях pH

Работа 2

Определение состава поликомплексов в системе поликарбоновая кислота – неионогенный полимер методом вискозиметрии

Цель работы: Исследование комплексообразования в системе поликарбоновая кислота – неионогенный полимер и определение состава образующихся интерполимерных комплексов методом вискозиметрии.

Реактивы

Водные растворы полиакриловой кислоты (ПАК), поливинилового спирта (ПВС),

Оборудование

- Вискозиметр Убеллоде
- Термостат
- Секундомер

поливинилпирролидона (ПВП) и • Мерные пипетки (5, 10
 поливинилового эфира мл)
 этиленгликоля (ПВЭЭГ) • Фильтры Шотта
 концентрации 0.01 осн.-моль / л
 (рН = 2)

Методика работы: Вискозиметр помещают в термостат с температурой 25 °С, заливают 5 мл дистиллированной воды, предварительно отфильтрованной через фильтр Шотта, и термостатируют в течение 5 минут. Затем определяют время истечения растворителя τ_0 (3 раза). После этого сливают воду и сушат вискозиметр. Затем заливают в вискозиметр 5 мл 0.01 осн.-моль / л раствор ПАК, термостатируют 5 минут и измеряют время истечения раствора (3 раза). После этого начинают титрование по 1 мл раствора неионного полимера, производя перемешивание, термостатирование и измерение времени истечения после каждой добавленной порции раствора. Титрование завершают при добавлении 7-10 мл раствора неионного полимера в раствор поликислоты. Результаты измерений заносят в следующую таблицу:

V	n	τ_1	τ_2	τ_3	$\langle \tau \rangle$	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	c, г/дл	

Расчеты значений для таблицы производят по следующим формулам:

- $n = V / 5$ (См. работу 1)
- $\langle \tau \rangle = (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) / 3$
- $\eta_{отн} = \langle \tau \rangle / \tau_0$
- $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$
- $c = (0.0721 \cdot 5) / (5 + V)$

Результаты измерений представляют в виде графика зависимости $\eta_{уд}/c = f(n)$.

Задание:

- Определить состав образующегося ИПК

- Проанализировать структуру образующихся ИПК по сравнению со структурой исходных компонентов

Работа 3

Определение критических значений рН комплексообразования в системе поликарбоновая кислота – неионогенный полимер методом турбидиметрии

Цель работы: Исследование способности системы поликарбоновая кислота – неионогенный полимер к комплексообразованию в средах с различными значениями рН.

Реактивы

Водные растворы
полиакриловой кислоты
(ПАК), поливинилового
спирта (ПВС),
поливинилпирролидона (ПВП)
и поливинилового эфира
этиленгликоля (ПВЭЭГ)
концентрации 0.01 осн.-моль /
л и 0.1 М раствор HCl.

Оборудование

- Спектрофотометр и кюветы
- Химические стаканы (50 мл)
- Мерные пипетки (2, 5 мл)
- Магнитные мешалки
- Бюретки для титрования (10 мл)
- Иономер ЭВ-74

Методика работы: Смешивают 5 мл раствора поликислоты и 5 мл раствора неионогенного полимера, перемешивают в течение 1 минуты, а затем измеряют начальные значения рН на иономере и мутности раствора на спектрофотометре. После этого электроды иономера опускают в исследуемый раствор и добавляют 1-2 капли раствора HCl, контролируя при этом, чтобы изменение рН не превышало 0.1-0.2 единицы. Затем производят измерение мутности раствора на спектрофотометре. Подобную операцию повторяют несколько раз, последовательно измеряя значения рН и мутности раствора. Полученные результаты представляют в виде таблицы:

рН	D
----	---

--	--

Эксперимент прекращают при значениях рН, когда значение мутности начинает снижаться, либо при интенсивном осаждении ИПК из раствора.

Результаты измерений представляют в виде графика зависимости $D = f(\text{pH})$.

Задание:

- Определить критические значения рН для различных систем поликарбонатовая кислота – неионогенный полимер
- Проанализировать возможность использования критических значений рН в качестве критерия способности системы поликарбонатовая кислота-неионогенный полимер к комплексообразованию в водных растворах.

Работа 4

Оценка устойчивости интерполимерных комплексов к добавлению органических растворителей методом турбидиметрии

Цель работы: Исследование устойчивости интерполимерных комплексов поликарбонатовых кислот с неионогенными полимерами к добавлению органических растворителей методом турбидиметрии

Реактивы

Водные растворы полиакриловой кислоты (ПАК), поливинилового спирта (ПВС), поливинилпирролидона (ПВП) и поливинилового эфира этиленгликоля (ПВЭЭГ) концентрации 0.01 осн.-моль / л (рН = 2), различные органические

Оборудование

- Спектрофотометр и кюветы
- Химические стаканы (50 мл)
- Мерные пипетки (5, 10 мл)
- Магнитные мешалки
- Бюретки для титрования (10 мл)

растворители (метанол,
этанол, диоксан,
диметилформамид,
диметилсульфоксид).

Методика работы: Готовят растворы интерполимерных комплексов путем смешения растворов исходных компонентов в эквимольном соотношении, например, смешивают 5 мл 0.01 осн.-моль/л ПАК с 5 мл 0.01 осн.-моль/л ПВЭЭГ и перемешивают в течение 1-2 минут. Затем измеряют мутность такого раствора на спектрофотометре (390-450 нм). После этого начинают добавление органического растворителя по 0.5 мл, измеряя при этом мутность раствора и занося результаты в таблицу:

$V_{\text{органического растворителя}}$	Объемная доля органического растворителя, об. %	D

Эксперимент прекращают при достижении значений мутности раствора в пределах 0 – 0.02. Расчет значений φ проводят по формуле:

$$\varphi = [V_{\text{органического растворителя}} / (V_{\text{органического растворителя}} + 5)] \cdot 100 \%$$

Результаты измерений представляют в виде графика зависимости $D=f(\varphi)$.

Задание:

- Оценить способность различных растворителей к разрушению ИПК
- Оценить устойчивость различных систем к действию избранного органического растворителя (метанол, этанол, диоксан, диметилформамид, диметилсульфоксид).

Работа 5

Изучение влияния температуры на поведение интерполимерных комплексов, стабилизированных водородными связями в водных растворах

Цель работы: Исследование структуры интерполимерных комплексов при различных температурах.

Реактивы

Водные растворы полиакриловой кислоты (ПАК), поливинилового спирта (ПВС), поливинилпирролидона (ПВП) и поливинилового эфира этиленгликоля (ПВЭЭГ) концентрации 0.01 осн.-моль / л (рН = 2)

Оборудование

- Вискозиметр Убеллоде
- Термостат
- Секундомер
- Мерные пипетки (5, 10 мл)
- Фильтры Шотта

Методика работы:

1. Определение зависимости времени истечения растворителя от температуры

Вискозиметр помещают в термостат с температурой 25 °С, заливают 5 мл дистиллированной воды, предварительно отфильтрованной через фильтр Шотта, и термостатируют в течение 5 минут. Затем определяют время истечения растворителя τ_0 (3 раза). После этого при помощи контактного термометра поднимают температуру на 5 °С, термостатируют и производят измерения времени истечения. Эксперимент прекращают при достижении температуры 60-70 °С. Строят графическую зависимость времени истечения растворителя от температуры.

2. Изучение влияния температуры на поведение интерполимерных комплексов

Готовят растворы интерполимерных комплексов путем смешения растворов исходных компонентов в эквимольном

соотношении, например, 5 мл 0.01 осн.-моль/л ПАК и 5 мл 0.01 осн.-моль/л ПВЭЭГ и перемешивают в течение 1-2 минут. Затем фильтруют полученный раствор через фильтр Шотта и заливают 5 мл смеси в вискозиметр. После этого определяют время истечения раствора при различных температурах в интервале 25 – 60 °С.

Результаты измерений заносят в таблицу:

T, °С	$\tau_0(T)$	τ_1	τ_2	τ_3	$\langle \tau \rangle$	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	c, г/дл	$\eta_{уд}/c$

Полученные экспериментальные данные представляют в виде графической зависимости $\eta_{уд}/c=f(T)$.

Задание:

- Проанализировать зависимость структуры интерполимерного комплекса от температуры раствора
- Указать возможные причины изменения структуры

Работа 6

Изучение влияния ионной силы на процессы образования полиэлектролитных комплексов

Реактивы

0.001 осн.-моль / л растворы полиакриловой кислоты (ПАК), поливинилового эфира моноэтаноламина (ПВЭМЭА), поли-2-метакрилоилоксиэтилтриметиламмония хлорида (ПМАД) с

Оборудование

- Химические стаканы (50 мл)
- Мерные пипетки (5, 10 мл)
- Магнитные мешалки
- Спектрофотометр

различным содержанием низкомолекулярной соли NaCl (0.01 моль /л, 0.05 моль / л, 0.1 моль /л, 0.5 мл, 1 моль / л).

Методика работы:

Проводят турбидиметрическое титрование ПАК растворами полиоснований как описано в работе 1. Получают серию кривых турбидиметрического титрования при различном содержании NaCl в растворе (0.01 моль /л, 0.05 моль / л, 0.1 моль /л, 0.5 моль / л, 1 моль / л).

Задание:

- Проанализировать влияние ионной силы на процессы образования полиэлектролитных комплексов.
- Дать определение эффекту экранирования.

Работа 7

Изучение интерполимерных взаимодействий в системе поликислота – полиоснование методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием

Цель работы: Исследование механизма образования полиэлектролитных комплексов

Реактивы

Водные 0.01 осн.-моль / л растворы полиакриловой кислоты (ПАК), поливинилового эфира моноэтанол-амина (ПВЭМЭА), поли-2-метакрилоилоксиэтилтриметиламмония хлорида (ПМАД).
Растворы 0.01 осн.-моль / л

Оборудование

- Химические стаканы (50 мл)
- Мерные пипетки (5, 10 мл)
- Магнитные мешалки
- Центрифуга с кюветами
- Вакуумный сушильный шкаф
- ИК-спектрофотометр, пресс для изготовления таблеток, бромид калия
- Агатовая ступка с пестиком

ПАК и хитозана в 1 % • Жидкий азот уксусной кислоте.

Методика работы:

1. Приготовление полиэлектrolитных комплексов в сухом виде

Смешивают растворы поликислоты и полиоснования в соотношениях, указанных преподавателем и наблюдают за образованием осадка полиэлектrolитного комплекса. Затем отделяют образовавшийся продукт от маточного раствора путем центрифугования, осторожно промывают центрифугат дистиллированной водой и сушат в вакуумном шкафу при комнатной температуре.

2. Приготовление таблеток и запись ИК-спектров

Взвешивают указанные преподавателем количества полиэлектrolитного комплекса и бромида калия, перемешивают их и интенсивно растирают в агатовой ступке до получения однородной смеси. Если полимер не является хрупким и не поддается растиранию, то его предварительно замораживают жидким азотом. Затем полученный порошок помещают под пресс и готовят таблетку. Запись спектров приготовленного образца производит оператор спектрофотометра.

Затем аналогичным способом готовят таблетки и записывают спектры для исходных компонентов.

Задание:

- На основании табличных данных дать интерпретацию наиболее интенсивных полос спектров.
- Установить, как образование полиэлектrolитного комплекса сказывается на полосах пропускания (поглощения) карбоксильных групп и аминогрупп.
- Предложить вероятную схему образования полиэлектrolитного комплекса.

Работа 8

Изучение фазовых равновесий в системе белок-полиэлектrolит методом турбидиметрии

Цель работы: Определение области существования комплексов белок-полиэлектrolит при варьировании рН раствора

Реактивы

Бычий сывороточный альбумин (сухой), 0.05 г/дл
раствор ПВЭМЭА, 0.05 г/дл
раствор ПАК, 0.1 М растворы HCl и NaOH

Оборудование

- Спектрофотометр и кюветы
- Химические стаканы (50 мл)
- Мерные пипетки (2, 5 мл)
- Магнитные мешалки
- Бюретки для титрования (10 мл)

Методика работы: Смешивают растворы ПВЭМЭА (или ПАК) и белка в соотношении, указанном преподавателем, перемешивают в течение 1 минуты, а затем измеряют начальные значения рН на иономере и мутности раствора на спектрофотометре. После этого электроды иономера опускают в исследуемый раствор и добавляют 1-2 капли раствора HCl, контролируя при этом, чтобы рН изменялась не более чем на 0.1-0.2 единицы. Затем производят измерение мутности раствора на спектрофотометре. Подобную операцию повторяют несколько раз, последовательно измеряя значения рН и мутности раствора и занося результаты в таблицу:

рН	D	

При определенном значении рН наблюдается исчезновение мутности раствора.

Во второй серии экспериментов к заранее приготовленной смеси 2 мл ПВЭМЭА и 2 мл раствора белка

добавляют 1-2 капли 0.1 м раствора NaOH и последовательно производят измерения рН и мутности раствора.

Результаты измерений представляют в виде графика зависимости $D = f(\text{pH})$.

Задание:

- Определить область существования комплекса белок-полиэлектrolит
- Проанализировать природу взаимодействий в системе белок-полиэлектrolит

Работа 9

Получение тонких пленок полиэлектролитных комплексов на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей

Цель работы: Получение и исследование пленок полиэлектролитных комплексов на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей

Реактивы

Растворы 0.05 М поливинилового моноэтаноламина в воде и 0.05 М сополимера винилбутилового эфира с малеиновой кислотой в н-бутаноле.

Оборудование

- Химические стаканы (250 мл)
- Мерные пипетки (2, 5 мл)
- Пинцет
- ИК-спектрофотометр
- Агатовая ступка с пестиком
- Вакуумный сушильный шкаф

Методика работы:

В химический стакан наливают 50 мл 0.05 М водного раствора поливинилового эфира моноэтаноламина, а затем аккуратно по стенке приливают 0.05 М раствор сополимера винилбутилового эфира с малеиновой кислотой в н-бутаноле. Наблюдают за формированием тонкой пленки ПЭК на границе раздела н-бутанол - вода.

По истечении нескольких часов, образовавшуюся пленку извлекают пинцетом, промывают дистиллированной водой и сушат под вакуумом. Записывают ИК-спектры ПЭК и исходных компонентов (см. работу 7).

Задание:

- Написать схему образования полиэлектролитного комплекса
- Дать интерпретацию ИК спектрам полиэлектролитного комплекса и исходных компонентов
- Обсудить особенности формирования пленок полиэлектролитных комплексов на межфазных границах

Работа 10

Получение пленок интерполимерных комплексов методом полива

Цель работы: Получение пленок интерполимерных комплексов, стабилизированных водородными связями, и исследование их физико-химических свойств

Реактивы

Водные растворы 0.1 М поливинилового эфира, этиленгликоля, поливинилового спирта, полиакриловой кислоты, буферные растворы с рН 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0.

Оборудование

- Химические стаканы (250 мл)
- Мерные пипетки (2, 5 мл)
- Пинцет
- Сушильный шкаф
- Аналитические весы
- Полиэтиленовые кюветы для полива пленок

Методика работы:

1. Получение полимерных пленок

Растворы полиакриловой кислоты смешивают с неионным полимером в эквимольном соотношении и выливают тонким слоем на полиэтиленовую кювету. Оставляют смесь сушиться на воздухе при комнатной температуре. Через 1 неделю пинцетом извлекают сформированные пленки. Исследуют растворимость пленок в средах с различной рН.

2. Сшивание пленок методом термообработки

Пленки ИПК помещают в сушильный шкаф и проводят их термообработку при температуре 100 °С в течение нескольких часов. Каждый час отбирают пробу пленки, взвешивают на аналитических весах и помещают в воду. На следующий день определяют массу набухшей пленки. Рассчитывают равновесную степень набухания пленок по формуле:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0,$$

где m и m_0 – массы сухой и равновесно набухшей пленок, соответственно. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу:

Время термообработки	m_0	
1 ч		
2 ч		
...		

Задание:

- Проанализировать растворимость пленок ИПК в средах с различной величиной рН
- Нарисовать график зависимости равновесной степени набухания пленок от времени термообработки. Дать интерпретацию полученным результатам.

Вопросы для подготовки к защите выпускных работ и магистерских диссертаций по интерполимерным комплексам:

1. За счет каких сил образованы ИПК?
2. Какие группы полимеров участвуют в интерполимерном взаимодействии?
3. Почему ассоциаты разнородных макромолекул называют комплексами?
4. Какова структура ИПК?
5. Какова стехиометрия ИПК?
6. Каковы оптимальные условия получения ИПК?
7. Какую информацию дает метод вискозиметрии (турбидиметрии, потенциометрии и т.д.) при исследовании процессов комплексообразования?
8. Почему в ходе процесса комплексообразования происходит уменьшение (увеличение) рН?
9. Что такое гидрофобные взаимодействия?
10. Почему процесс комплексообразования сопровождается увеличением мутности раствора?
11. Что такое протонодонорный (протоноакцепторный) полимер?
12. Каково практическое применение ИПК?
13. Кого из ученых, работающих в области ИПК, вы знаете в Казахстане? В мире?
14. Что такое кооперативность процесса комплексообразования?
15. Какие макромолекулы называют комплементарными?
16. Какие критические явления характерны для процессов комплексообразования?
17. Как влияет молекулярная масса полимеров (рН, ионная сила раствора, температура и т.д.) на процесс комплексообразования?
18. Как определялся состав ИПК?
19. Как влияет молекулярная масса полимеров на состав ИПК?
20. Какие физико-химические параметры определялись для характеристики ИПК?

21. Какими физико-химическими методами можно оценить структуру ИПК?
22. С какой скоростью происходит процесс комплексообразования?
23. Можно ли посчитать кинетические параметры процесса комплексообразования?
24. Как может быть оценена устойчивость ИПК?
25. Каковы термодинамические параметры процесса комплексообразования?