

Әдебиеттер

1. Safrany A. Synthesis and characterization of superclean thermo reversible copolymer hydrogels // Rad. Phys. and Chem. – 1999. – Vol. 55. – P. 121–126
2. Хуторянский В.В., Сергазиев А.Д., Фелелова Н.А., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Rosiak J.M. Ассоциация 2-метакрилоилоксиэтилтриметил-аммония хлорида с бензилпеницилином // Вестник КазГУ. Сер. хим. - 2001. - №2(22). - С. 264-265.
3. Rakhmetullaeva, R.K., Nurkeeva, Z.S., Sergaziyev, A.D., Dubolazov, A.V. Novel copolymers of N-isopropylacrylamide and vinyl ether of ethyleneglycol // Eurasian Chem. Tech. Journal. – 2004. - Vol.6. –P.279-284.
4. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Шевелева Т.В. Влияние α -метильных групп на комплексообразующие свойства и структурные переходы в макромолекулах (со)полимеров N-изопропилакриламида и N-изопропил(мет)акриламида в водных средах // Высокомоле. соед. – 2002. – Т.44Б, №9. – С. 1578–1581.
5. Галаев И.Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине // Ж. Успехи химии.-1995.-64, 5.- С.505-524.

НОВЫЕ ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА - АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

П.И. Уркимбаева, А.К. Токтабаева, М.А. Якияева

Изучено влияние температуры, pH-среды на параметры набухания новых полиамфолитных гидрогелей на основе диметиламиноэтилметакрилата с акриловой кислотой. В работе показано, что новые полиамфолитные гидрогели являются термочувствительными и относятся к поликатионным полимером.

THE NEW POLYAMPHOLYTIC HYDROGELS BASED ON COPOLYMERS OF DIMETHYLAMINOETHYLMETACRYLATE - ACRYLIC ACID.

P.I. Urkimbaeva, A.K. Toktabaeva, M.A. Yakiyayeva

The effect of temperature, pH of the parameters of the swelling of new polyampholytic hydrogels based on dimethylaminoethylmethacrylate with acrylic acid was studied. It is shown that this new polyampholytic hydrogels are temperature-sensitive and refer to polycationic polymers.

УДК 541.64

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ГИДРОФИЛЬНЫЕ АССОЦИАТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.М. Шайхутдинов, Г.А. Мун

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Алматы, Казахстан, e-mail: grigoriy.mun@kaznu.kz**

В обзоре систематизированы и обобщены результаты фундаментальных исследований в области межмакромолекулярных реакций и интерполимерных комплексов (ИПК), проводимых авторами с сотр. в течение последних 20 лет. Выявлен ряд фундаментальных закономерностей по влиянию факторов различной природы (рН, ионная сила, температура, гидрофильно-гидрофобный баланс макроцепи и т.п.) на процесс комплексообразования нейнных полимеров с поликарбоновыми кислотами в водных растворах. В качестве количественного критерия комплексообразующей способности полимеров использована критическая величина рН комплексообразования ($pH_{крит}$). Показано, что все системы можно в зависимости от значения $pH_{крит}$ подразделить на два класса – сильнокомплексующие и слабовазаимодействующие. Методом люминесцентной спектроскопии установлено существование двух типов $pH_{крит}$, определяющих область существования гидрофобных ИПК и гидрофильных ассоциатов.

Интерполимерные реакции поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами в растворах на протяжении многих лет неизменно привлекают пристальное внимание исследователей [1-4]. В значительной степени это обусловлено тем, что продукты таких взаимодействий интерполимерные

комплексы (ИПК), образованные водородными связями, по-существу, представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих ценными в научном и практическом отношении свойствами, заметно отличающимися от свойств исходных полимерных компонентов. Кроме того интерес к изучению ИПК данной разновидности наряду с широким спектром возможного эффективного применения продиктован, в том числе, возможностями их использования при моделировании поведения биологических макромолекул. (Строго говоря, «двойная спираль ДНК» представляет собой интерполимерный комплекс, стабилизированный водородными связями.) С физико-химической точки зрения вирусы также представляют собой ИПК, причем многие их свойства также определяются спецификой формирования водородных связей между отдельными молекулами, формирующими вирус.

Механизм формирования ИПК является достаточно сложным и зависит от множества внешних и внутренних факторов, определяющих стабильность и структуру поликомплексов. Однако, несмотря на интенсивные исследования в этом направлении, до постановки цикла настоящих исследований оставался неясным или дискуссионным целый ряд важных аспектов, касающихся закономерностей влияния таких факторов как рН среды, температура, ионная сила, гидрофильно-гидрофобный баланс макроцепей на процесс комплексообразования неионных полимеров с поликарбонowymi кислотами. В данной статье систематизированы и обобщены результаты фундаментальных исследований в области межмакромолекулярных реакций и ИПК, проводимых авторами с сотр. на химическом факультете КазНУ им. аль-Фараби в течение последних 20 лет.

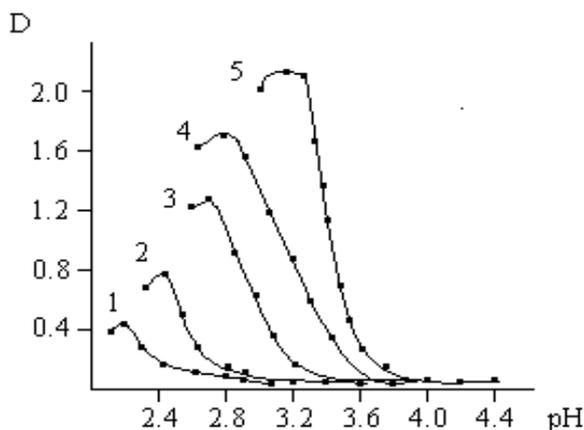
Процессы образования ИПК характеризуются рядом критических явлений, проявляющихся в существенной зависимости свойств системы от незначительного изменения различных параметров внешней среды. Так, еще в первых обзорных работах /2,3/ было показано существование нижнего и верхнего пределов молекулярной массы 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 /5/, чтобы обеспечить необходимый уровень плотности водородных связей между комплементарными макромолекулами. При этом, по мнению ряда авторов /4/, образование ИПК в водных растворах возможно лишь ниже определенной критической величины рН ($pH_{крит.}$), поскольку в структуре поликарбонowych кислот способность к образованию водородных связей проявляют лишь неионизованные карбоксильные группы. Впервые существование критической величины рН комплексообразования в системе неионный полимер-поликарбоновая кислота было продемонстрировано Tsuchida с сотр. в работе /6/, в которой величина $pH_{крит.}$ была определена гравиметрическим методом. Позже оценка значений $pH_{крит.}$ была осуществлена Барановским и др. /7/. методом вискозиметрии. При этом было показано, что выше величины $pH_{крит.}$ наблюдается резкое увеличение вязкости полимерного раствора, что связано с разрушением компактной структуры ИПК. Однако, гравиметрический и вискозиметрический методы определения $pH_{крит.}$ являются достаточно трудоемкими, при этом не всегда достигается достаточно высокая точность.

В своих исследованиях для оценки $pH_{крит.}$ мы использовали метод турбидиметрии, поскольку кривые зависимости мутности (оптической плотности) водных растворов смесей поликарбоновая кислота – неионогенный полимер от рН при достижении определенной кислотности, соответствующей величине $pH_{кр.}$ характеризуются резким повышением мутности системы, что обусловлено фазовым расслоением вследствие формирования компактной структуры ИПК, характеризующегося более высокой гидрофобностью по сравнению с исходными полимерными компонентами. Это определяет возможность реализации простой методики оценки величины $pH_{крит.}$ обеспечивающей достаточно высокую степень точности /8/.

Критические значения рН комплексообразования зависят от природы взаимодействующих макромолекул, концентрации, ионной силы и других внешних и внутренних факторов системы. В связи с этим нами, предложено использовать значения критических рН комплексообразования в качестве количественного критерия способности системы неионогенный полимер - поликарбоновая кислота к образованию интерполимерного комплекса (ИПК) /8/. Увеличение $pH_{крит.}$ свидетельствует об усилении способности макромолекул к образованию ИПК, и наоборот, сдвиг данной величины в область более низких рН указывает на снижение комплексообразующей способности системы. Это позволяет установить ряд основных закономерностей по влиянию различных факторов на устойчивость поликомплексов, образованных водородными связями в водном растворе.

На рисунке 1 в качестве примера 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 $pH_{крит.}$, наблюдается резкое повышение мутности или оптической плотности (D) 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 $pH_{крит.}$ в область более высоких значений [9,10], т.е. способствует более эффективному комплексобразованию в данной системе. Наблюдаемые эффекты, очевидно, обусловлены тем, что увеличение концентрации несколько подавляет ионизацию поликислоты и смещает 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

Рисунок 1 - Зависимость мутности эквимольных смесей водных растворов СПЛ ВЭЭГ:ВБЭ=85,3:14,7 и ПАК от pH среды

С использованием данной методике в ряде работ [11-14], было установлено, что повышение молекулярной массы полимеров, а также переход от гомополимеров к сополимерам, содержащим наряду с протонакцепторными звеньями, гидрофобные фрагменты, сопровождается повышением способности системы к образованию ИПК. Следовательно, введение мономерных звеньев, не образующих водородные связи, в состав взаимодействующих полимеров не всегда снижает устойчивость ИПК в водных растворах за счет нарушения комплементарности, как это предполагалось авторами работы [1,3]. Напротив, наличие в макроцепях фрагментов, склонных к гидрофобным взаимодействиям, способствует возрастанию комплексобразующей способности полимеров и устойчивости ИПК. Данный эффект особенно выражен для неионных полимеров, обладающих нижней критической температурой растворения в воде (НКТР).

В литературе до постановки настоящей работы 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 [15], в других работах, напротив, сообщается о том, что увеличение ионной силы способствует комплексобразованию [16].

С использованием $pH_{крит.}$ в качестве количественного критерия способности полимеров к комплексобразованию нами систематически исследовано влияние ионной силы на интерполимерные взаимодействия ПАК с рядом неионных полимеров [11, 17-21].

При этом было установлено, что все изученные полимеры можно разделить на 2 группы – слабо комплексообразующие (с относительно низким значением $pH_{крит.}$, около 2) и сильно комплексообразующие, для которых характерно наличие высоких значений $pH_{крит.}$ (около 4 и выше). Первую составляют полимеры для которых повышение ионной силы при комплексобразовании с ПАК сопровождается сдвигом $pH_{крит.}$ в область больших значений, что связано с усилением комплексобразующей способности полимеров. В данную группу входят гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), метилцеллюлоза (МЦ), полиакриламид (ПААМ), полидиметилакриламид (ПДМААМ), полиэтиленоксид (ПЭО), поливиниловый спирт (ПВС), поливиниловый эфир этилен и диэтиленгликоля, ПГЭА и ряд

сополимеров. Для второй группы полимеров - гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), поли-N-изопропилакриламид (НИПААМ), ПВМЭ, поли-N-винилпирролидон (N ВП) добавление солей в растворы ИПК приводит к понижению $pH_{крит.}$, что указывает на ослабление полимер-полимерных взаимодействий.

Рассмотрим вероятные причины двойственного влияния ионной силы на комплексообразующую способность приведенных выше полимеров по отношению к ПАК. В связи с этим необходимо отметить, что 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 для слабо комплексующих полимеров доминирует второй фактор, а для сильно комплексующих в доминирующем является процесс усиления диссоциации карбоксильных групп.

В работах /22, 23/ впервые для определения критических значений комплексообразования в смесях водных растворов ПАК и неионных полимеров был использован метод люминесцентной спектроскопии, который, как известно, обладает высокой чувствительностью к изменению полярности среды /24-26/. Это позволяет детально изучить межмакромолекулярные взаимодействия, которые, как известно, могут сопровождаться формированием гидрофобных ИПК, стабилизированных водородными связями. В цитируемых работах в качестве люминофора был использован пирен. При этом в качестве критерия гидрофильно-гидрофобного баланса среды использовалась величина отношения интенсивностей третьего вибрационного пика ($I_3=383.5$ нм) к первому ($I_1=373.0$), как это и принято в большинстве работ по люминесцентной спектроскопии /24-26/. Увеличение этого отношения соответствует повышению гидрофобности среды.

На рисунке 2 представлены данные, полученные методами турбидиметрии и люминесцентной спектроскопии для эквимольной смеси водных растворов термочувствительного сополимера (СПЛ) 2-гидроксиэтиакрилата (ГЭА) и бутилакрилата (БА) и ПАК. Из рисунка 2а видно, что при достижении кислотности среды, соответствующей $pH_{крит.}$, раствор мутнеет, что свидетельствует о формировании ИПК, гидрофобность которого выше, чем у исходных компонентов. Из приведенных данных также следует, что при переходе от гомополимера ГЭА (ПГЭА) к СПЛ ГЭА-БА величины $pH_{крит.}$ сдвигаются в область более высоких значений, т.е. термочувствительные СПЛ проявляют более выраженную способность к комплексообразованию, чем гомополимер.

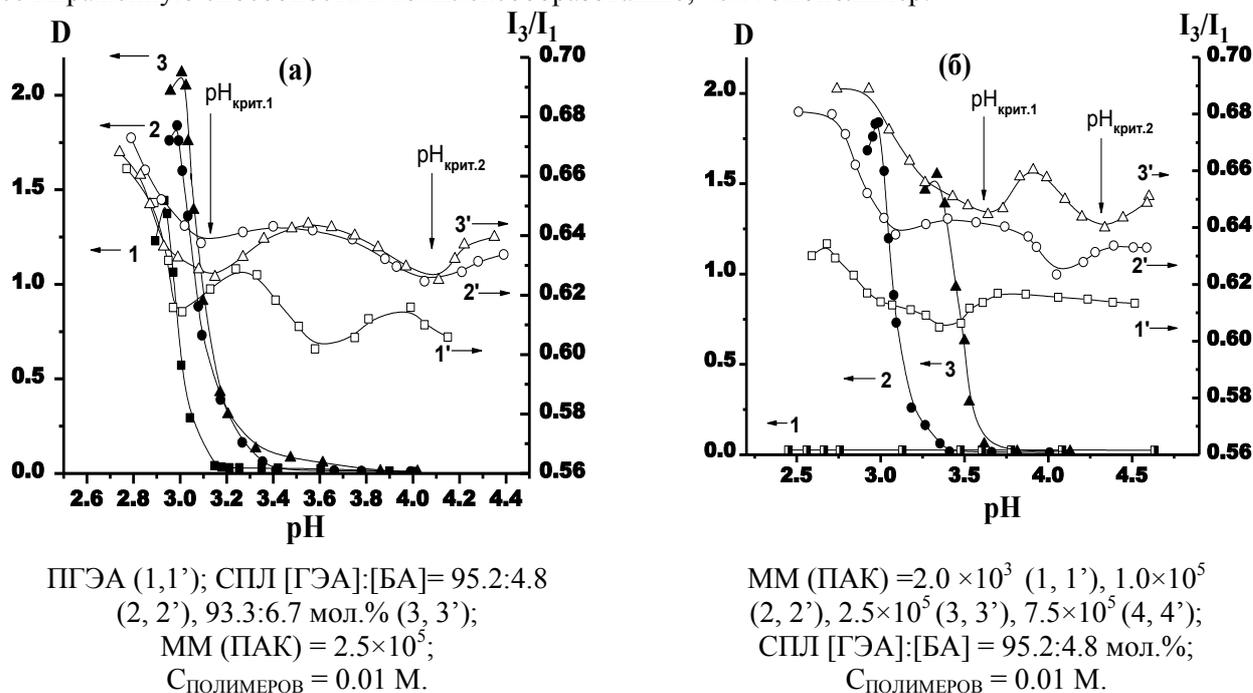


Рисунок 2 - Влияние pH на оптическую плотность (1, 2, 3) и I_3/I_1 (1', 2', 3') водных растворов СПЛ ГЭА-БА с ПАК

Кривые люминесцентной спектроскопии, представленные на рисунке 2а, имеют 2 выраженных минимума, которые указывают на существование двух критических значений pH комплексообразования – $pH_{крит.1}$ и $pH_{крит.2}$ /22/. Выполнение условия $pH < pH_{крит.1}$ отвечает области существования гидрофобных ИПК, а условия $pH_{крит.1} < pH < pH_{крит.2}$ – области гидрофильных ассоциатов. В области $pH > pH_{крит.2}$ взаимодействие не происходит. При переходе от гомополимера к СПЛ ГЭА-БА, оба типа критических pH сдвигаются в область более высоких значений (рисунок 2а), что хорошо согласуется с данными турбидиметрии.

Результаты аналогичных измерений в зависимости от молекулярной массы ПАК представлены на рисунке 2б. Видно, что ПАК с большим значением ММ формирует более устойчивый комплекс ($pH_{крит.1}$ и $pH_{крит.2}$ сдвигаются в область высоких значений с ростом ММ). Для системы с низкомолекулярной ПАК (ММ=2000), на кривой турбидиметрии повышения мутности (D) не наблюдается, т.е. гидрофобные ИПК в этом случае не формируются. Однако для ПАК с таким значением ММ в данных условиях возможно образование гидрофильных ассоциатов, что отчетливо проявляется в наличии минимума на кривой люминесцентной спектроскопии, отвечающего $pH_{крит.2}$.

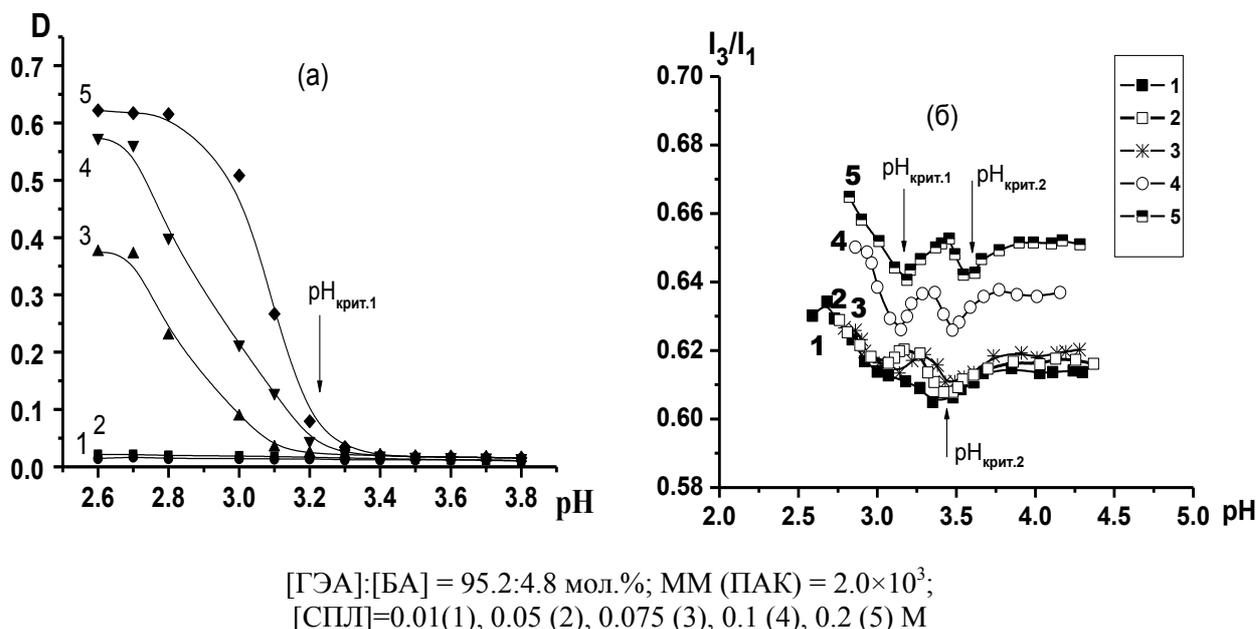


Рисунок 3 - Влияние pH на оптическую плотность (а) и на I_3/I_1 (б) водных растворов СПЛ ГЭА-БА/ПАК при варьировании концентрации полимеров

Как было показано выше, способность системы к комплексообразованию возрастает при повышении концентрации раствора, что проявляется в сдвиге $pH_{крит.1}$ в область более высоких значений (рисунок 1). Это имеет место и для рассматриваемых СПЛ с низкомолекулярной ПАК: при переходе от разбавленных растворов к более концентрированным на турбидиметрических кривых отчетливо проявляется (рисунок 3а) наличие $pH_{крит.1}$.

В этой области формируются гидрофобные ИПК, а раствор испытывает фазовое разделение и мутнеет. На кривых люминесцентной спектроскопии (рисунок 3б) для более концентрированных растворов имеется минимум, отвечающий не только $pH_{крит.2}$, но и $pH_{крит.1}$; величина последнего совпадает с данными турбидиметрии. Следовательно, взаимный переход между гидрофобным ИПК и гидрофильным ассоциатом можно индуцировать не только изменением pH среды, но и концентрации раствора в соответствии (рисунок 4).

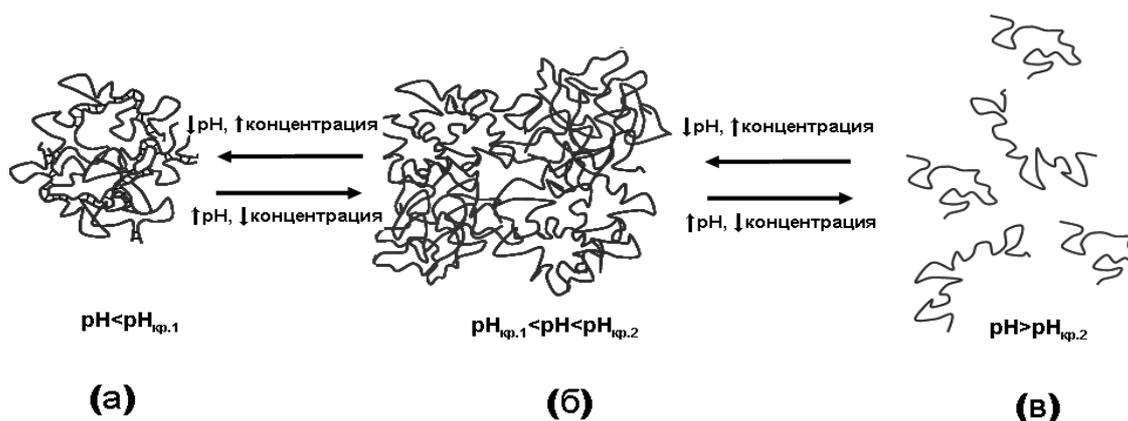


Рисунок 4 –Схема переходов между областями существования ИПК, интерполимерных гидрофильных ассоциатов и смесью невзаимодействующих макромолекул

Таким образом, интерполимерный комплекс (классический ИПК) образован кооперативной системой водородных связей, способствующей компактизации объема взаимодействующих (взаимно-проникающих) клубков комплементарных макромолекул (модель «застежка-молния» с дефектами). Гидрофильный ассоциат формируется при участии значительно меньшего количества водородных связей, чем ИПК, при этом макромолекулы ПАК включенные в состав ассоциата имеют большую степень ионизации, чем макромолекулы ПАК образующие обычный ИПК. При этом формирование интерполимерного гидрофильного ассоциата не сопровождается компактизацией взаимодействующих макромолекул (рисунок 4).

Литература

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
2. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // Высокомолек. соед. 1979. Т.21А. № 2. С.244.
3. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. 1981. V.41. P.99.
4. Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. 1982. 45. P.1.
5. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Критические явления при образовании интерполимерных комплексов // Вестн. АН КазССР. 1989. № 10. С.43-47.
6. 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.
7. 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.
8. Nurkeeva Z. S., Mun G. A., Khutoryanskiy V. V. Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials (Review)// Polymer Sci., Т.43Б, №3, С.146-155, 2001.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Nurkeeva Z. S., Mun G. A., Khutoryanskiy V. V., Kan V. A., Sergaziyev A. D., Shaikhutdinov E. M. Effect of Hydrophobic Interactions on Complexing Behavior of Vinyl Ether Copolymers // Polymer Sci., B, T.43, №10, С.1867-1872, 2001.
13. 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*, 280 3, 282-289 (2002).
14. 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.
15. 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.

16. Staikos G., Tsitsilianis C. Viscometric investigation of poly(acrylic acid) – polyacrylamide interpolymer association // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V.42. P.867-872.
17. 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.
18. 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).
19. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Interpolymer complexes of water-soluble nonionic polysaccharides with polycarboxylic acids and their applications (Review) // Macromol. Biosci. 2003, 3, 283-295.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Beissegul A.B., Dubolazov A.V., Urkimbaeva P.I., Park K., Khutoryanskiy V.V. Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymers Based on 2-Hydroxyethyl Acrylate and Butyl Acrylate // Macromol. Chem. Phys. – 2007. - V. 208, #9. - P. 979-987.
24. 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.
25. Amiji, M. M. Pyrene fluorescence study of chitosan self-association in aqueous solution // Carbohydrate Polymers - 1995. - V.26. - P.211–213
26. 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.

ИОНСЫЗ ПОЛИМЕРЛЕР МЕН ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕГІ ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ РЕАКЦИЯЛАРЫ

Е.М. Шайхутдинов, Г.А. Мун

Шолуда авторлардың әріптестерімен соңғы 20 жылда макромолекулааралық реакциялар мен интерполимерлі комплекстер саласында жүргізген іргетасты зерттеулері жүйеленген және толықтырылған. Ионсыз полимерлердің полиакрил қышқылымен сулы ортада комплекстүзу процесіне табиғаты әр түрлі факторлардың (рН, иондық күш, температура, макротізбектің гидрофильді-гидрофобты балансы және т.б.) әсері зерттелген. Полимерлердің комплекстүзу қабілеттілігін сандық бағалау критерийі ретінде комплекстүзудің дағдарыстық рН шамасы ($pH_{дағд.}$) қолданылған. Барлық жүйелерді $pH_{дағд.}$ мәні бойынша екі класқа – күшті комплекстүзетіндер және әлсізәрекеттесетіндерге ажыратылатындығы тағайындалған. Люминесценттік спектроскопия әдісі арқылы әрекеттесу барысында комплементарлы макромолекулалардың комплекстүзу қабілеттілігін және конформациялық күйлерін анықтайтын $pH_{дағд.}$ екі түрі болатындығы тағайындалған.

INTERPOLYMER REACTIONS OF NONIONIC POLYMERS WITH POLYACRYLIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

Е.М. Shaikhutdinov, G.A. Mun

Results of fundamental investigations in the intermacromolecular reactions and interpolymer complexes to be performed by authors with co-workers within last 20 years have been intergrated and summarized in the present review. The raw of fundamental regularities in the effect of factors of different nature (pH, ionic strength, temperature, hydrophilic-hydrophobic balance of macrochain, etc.) on the complexation of nonionic polymers with polycarboxylic acids in aqueous solutions has been revealed. Critical pH upon complexation ($pH_{crit.}$) has been used for evaluation of the complexing ability of the polymers. It was shown that depending on $pH_{crit.}$ all systems can be divided into 2 groups, namely, weak complexing and strongly complexing. The existence of two critical pH upon complexation responsible for formation typical interpolymer complexes and hydrophilic associations has been demonstrated by the method of luminescence spectroscopy.