

## ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.М.Шайхутдинов, Ж.А.Абилов, 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 неионных 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 области формирования обычных ИПК и гидрофильных межмакромолекулярных ассоциатов.*

### Введение

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) – 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.

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 поликарбоновыми кислотами. В данной статье систематизированы и обобщены результаты фундаментальных исследований в области межмакромолекулярных реакций и ИПК, проводимых авторами с сотр. на факультете химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби в течение последних 20 лет.

### Критические явления в интерполимерных реакциях

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 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 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 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 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 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.

Как видно из данных рисунка 2, полученных для системы поливинилметилэфир (ПВМЭ)-ПАК [9,10], с ростом молекулярной массы поликислоты критические величины рН 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

неионизованных карбоксильных групп, способных к образованию водородных связей с неионными полимерами.

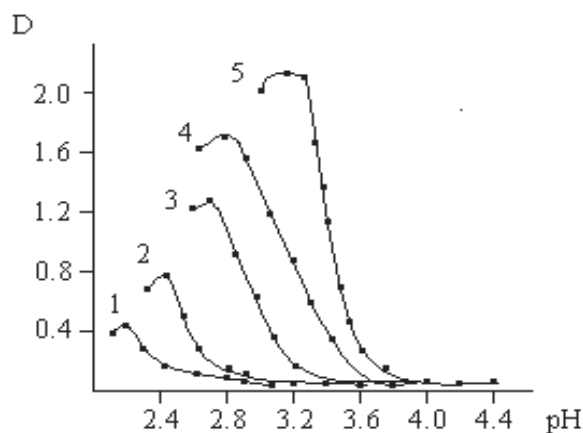
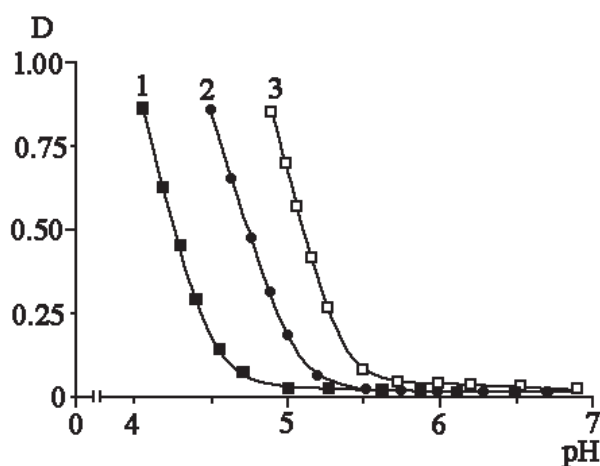


Рисунок 1 - Зависимость мутности эквимольных смесей водных растворов СПЛ ВЭЭГ:ВБЭ=85,3:14,7 и ПАК от pH среды



ММ (ПАК) = 250000 (1), 450000 (2), 750000 (3);

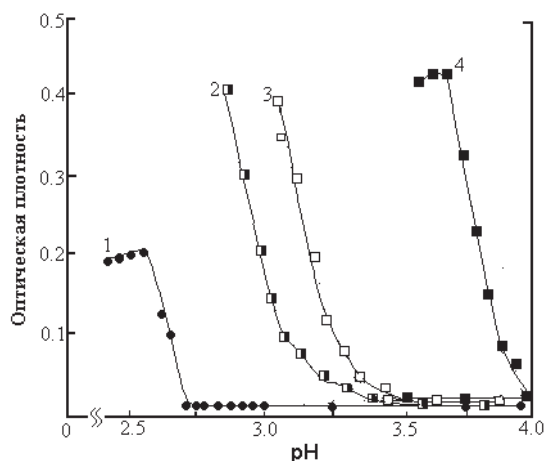
ММ (ПВМЭ) = 60000;  $C_{\text{ПОЛИМЕРОВ}} = 0.01 \text{ M}$

Рисунок 2 - Зависимость оптической плотности эквимольных смесей водных растворов ПАК и ПВМЭ от pH среды

На рисунке 3 приведены кривые зависимости мутности водных растворов эквимольных смесей ПАК и гомополимера винилового эфира этиленгликоля (ПВЭЭГ), а также ПАК и СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ [12] от pH раствора. Видно, что благодаря присутствию гидрофобных звеньев ВБЭ в макроцепях неионного компонента критические pH 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.

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  $pH_{\text{крит}}$  в область более высоких значений [13,14]. 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 комплексообразующей способности полимеров



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

Рисунок 3 - Зависимость оптической плотности эквимольных смесей водных растворов ПВЭЭГ с ПАК (1) и СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ с ПАК (2-4) от pH среды

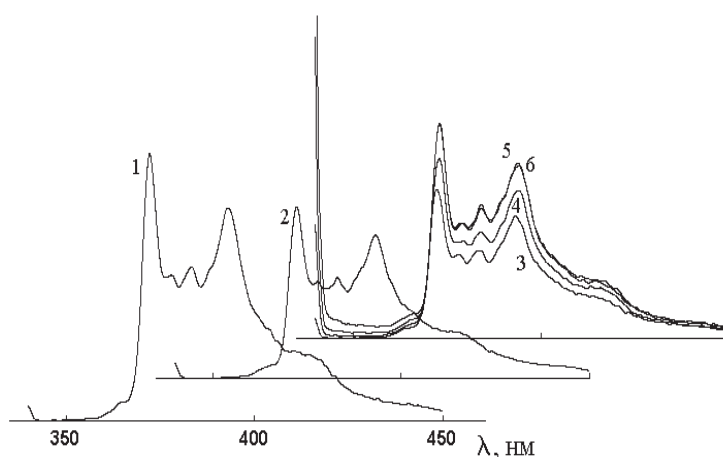
и устойчивости ИПК. Особенно ярко это проявляется для неионных полимеров, обладающих нижней критической температурой растворения в воде (НКТР).

### **Исследование межмакромолекулярных реакций неионных полимеров с полиакриловой кислотой методом люминесцентной спектроскопии**

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. [15, 16], механизмов мицелло-образования [17,18], процессов солубилизации [19], взаимодействия полимеров с поверхностно-активными веществами [20] 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 [21]. Известно, что вследствие гидрофобной природы люминесцентные метки характеризуются низкой растворимостью в воде и могут усиливать гидрофобные взаимодействия между макромолекулами. Так, Sivadasan с соавторами [22] в реакциях комплексообразования с ПАК использовали полиакриламид (ПААМ), меченный пиреном, и показали, что значения  $pH_{крит.}$  для данной системы находятся в области 4.0-5.0. В тоже время экспериментах по определению  $pH_{крит.}$  для системы ПААМ-ПАК в отсутствие пирена турбидиметрическим методом найдено, что комплексообразующая способность немодифицированного ПААМ достаточно низкая ( $pH_{крит.}$  2.5-3.5) [23]. 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 [24-25]. 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

влияния pH на образование и структуру поликомплексов ПЭО с ПАК и другими неионными полимерами в водных растворах [26]. В качестве люминесцентной метки был использован пирен. 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 ( $I_3/I_1$  при 373.0 нм,  $I_3$  при 383.5 нм), 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 [27]. 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. В данной работе использованы водные растворы пирена с концентрацией 2 мкМ, 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. На рисунке 4 приведены спектры пирена в системе ПЭО-ПАК эквимолярного соотношения, из которых видно, что в зависимости от pH меняется не только интенсивность соответствующих пиков, но и их спектральное распределение. Так, при определенной pH, вероятно, близкой к  $pH_{крит.}$ , 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 [28-29]. Рисунок 5 демонстрирует зависимость оптической плотности и относительной интенсивности ( $I_3/I_1$ ) эквимолярного раствора ПЭО с ПАК от pH. Как видно из данных турбидиметрии, при относительно высоких значениях pH раствор остается прозрачным, а при достижении  $pH_{крит.}$ , раствор мутнеет, причем мутность резко увеличивается в узком интервале изменений pH. В тоже время на кривой зависимости  $I_3/I_1$ -pH, полученной из данных люминесцентной спектроскопии, вполне отчетливо проявляются 2 минимума. Видно, что первый минимум соответствует  $pH_{крит.}$ , найденной из данных турбидиметрии (значения меньше на 0.1-0.2 pH по сравнению с данными люминесценции). Ниже  $pH_{крит.}$  образуются гидрофобные частицы ИПК, солюбилизирующие пирен, при этом, как и следовало ожидать, значения  $I_3/I_1$  увеличиваются.

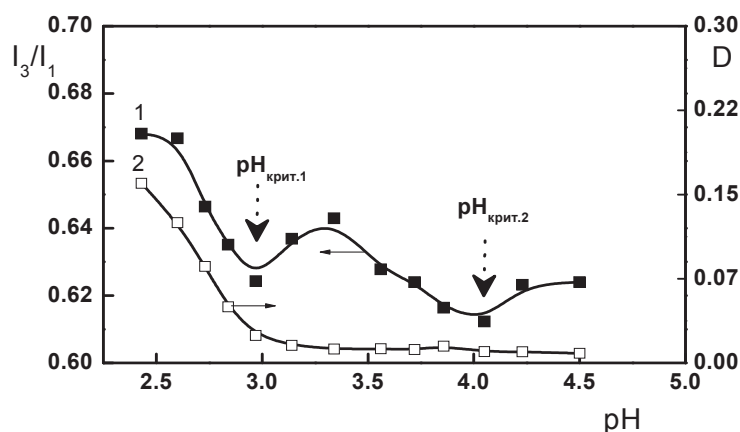


pH 4.15 (1), 3.93 (2), 3.65 (3), 3.32 (4), 2.97 (5), 2.68 (6);  $[ПЭО]_0 = [ПАК]_0 = 0.01$  М;  $[ПЭО]:[ПАК] = 1:1$  мол.;  
 $MM(ПЭО) = 3 \times 10^5$ ,  $MM(ПАК) = 2.3 \times 10^5$

Рисунок 4 - Спектры люминесценции водного раствора пирена в присутствии ПЭО и ПАК при изменении pH раствора



Сложный переход обнаруживается выше  $pH_{крит.}$  значения ( $pH\ 2,8$ ), найденного из данных турбидиметрии, а именно, при постепенном повышении  $pH$  относительная интенсивность сначала падает до минимального значения в области  $pH=2,9$ , затем повышается и снова понижается. Можно полагать, что в области  $pH$  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 ( $pH$  около 4.0) имеет место формирование ассоциатов с ярко выраженной гидрофильностью по природе еще более гидрофильных, нежели отдельно взятые полимеры.



$$[ПЭО]_0 = [ПАК]_0 = 0.01 \text{ М, } ММ(ПЭО) = 3 \times 10^5, ММ(ПАК) = 2.3 \times 10^5$$

Рисунок 5 - Влияние  $pH$  на относительную интенсивность  $I_3/I_1$  (1) и оптическую плотность (2) эквимольного раствора ПЭО-ПАК

Повышение относительной интенсивности ниже  $pH\ 4.0$ , вероятно, связано с частичной компактизацией ассоциатов. Понижение  $I_3/I_1$  между максимумом и первым минимумом, вероятно, 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  $pH$  комплексообразования ( $pH_{крит.2}$ ). Следовательно, можно констатировать, что для систем неионный полимер-ПАК существует два типа критических  $pH$  комплексообразования ( $pH_{крит.1}$  и  $pH_{крит.2}$ ), определяющих конформационное состояние комплементарных макромолекул в процессе комплексообразования. Значение  $pH_{крит.1}$  практически совпадает с  $pH_{крит.}$  комплексообразования, определяемым из данных турбидиметрии. Значение  $pH_{крит.2}$  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  $pH$  в настоящей работе методами динамического лазерного светорассеяния и электрофореза изучено влияние  $pH$  на средний диаметр  $\langle d \rangle$ , его полидисперсность и  $\zeta$ -потенциал частиц поликомплексом на основе и ПАК и неионного полимера полидиметилакриамида (ПДМААМ), способного участвовать в реакциях комплексообразования посредством водородных связей.

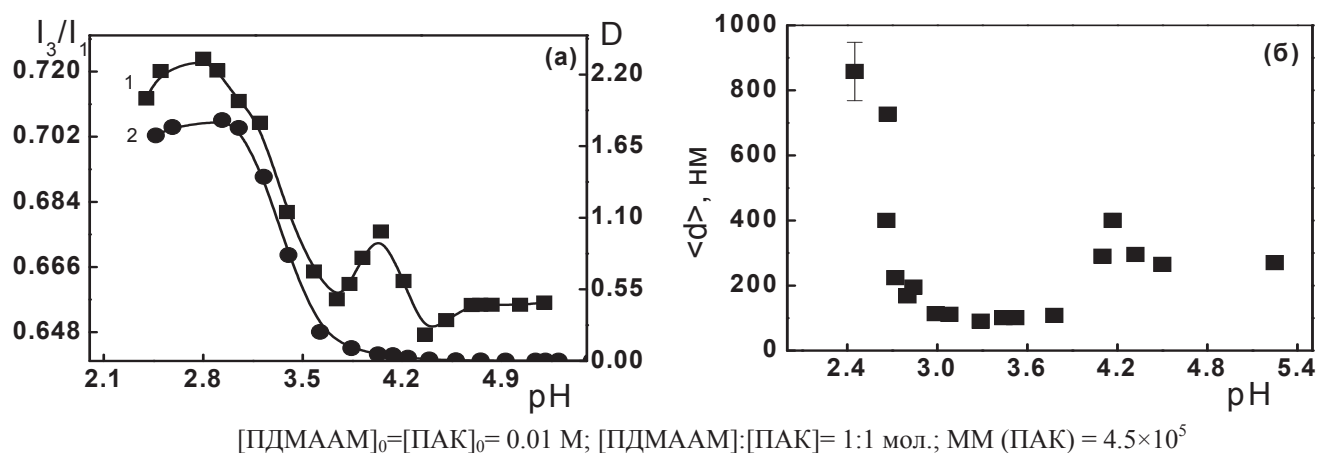


Рисунок 6 – Зависимость  $I_3/I_1$  (1), оптической плотности (2) (а) и среднего диаметра частиц ИПК ПДМААМ-ПАК (б) от pH

На рисунке 6а 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  $3.75 \pm 0.05$ , а  $pH_{\text{крит.2}}$  –  $4.25 \pm 0.05$ . На рисунке 6б 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  $pH 4.18 \pm 0.05$ . 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 комплексообразовании сегменты ПАК присутствуют в растворе даже в сильноокислой области.

Это, вероятно, обуславливает постоянство радиуса образующихся частиц ИПК и их агрегационную устойчивость в интервале pH от 3.75 до 2.80. Тем не менее, уменьшение pH увеличивает  $\zeta$ - потенциал и приближает его к нулю, что также подтверждает образование больших кластерных частиц ИПК. При этом уменьшение pH способствует снижению заряда частиц, что ведет к их агрегации. Кроме того, зависимость  $\zeta$ - потенциала поликомплексных частиц от pH обнаруживает изломы в области  $pH_{\text{крит.1}}$  и pH, когда обнаружена потеря агрегационной устойчивости поликомплексов ( $pH 2.80$ ). Следует ожидать, что существование  $pH_{\text{крит.2}}$  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.

#### Влияние ионной силы и температуры на комплексообразование в системе неионный полимер-полиакриловая кислота

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 [30], в других работах, напротив, сообщается о том, что увеличение ионной силы способствует комплексообразованию [31].

С использованием  $pH_{кр.ит.}$  в качестве количественного критерия способности полимеров к комплексообразованию нами систематически исследовано влияние ионной силы на интерполимерные взаимодействия ПАК с рядом неионных полимеров [11, 32-36].

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

Система	$pH_{кр.}$ бессолевого раствора	$pH_{кр.}$ 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  $pH_{кр.ит.}$  в область больших значений, что связано с усилением комплексообразующей способности полимеров. В данную группу входят гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), метицеллюлоза (МЦ), полиакриаламид (ПААМ), полидиметилакриаламид (ПДМААМ), полиэтиленоксид (ПЭО), поливиниловый спирт (ПВС), ПВЭЭГ, поливиниловый эфир диэтиленгликоля (ПВЭДЭГ), полигидроксиэтилакрилат (ПГЭА), СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ, СПЛ ВЭДЭГ-ВБЭ, СПЛ ГЭА-ВБЭ. 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.

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 слабовзаимодействующей 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 комплексообразующей 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 [37] 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 (НКТР) 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 pH (степень ионизации поликислоты) и молекулярной массы полимеров.

Кроме того, как показано в работе [38-40] взаимодействие ПАК с термочувствительными неионными полимерами, обладающими НКТР в воде, с в зависимости от pH среды может сопровождаться как снижением, так и повышением температуры фазового расслоения, что обусловлено формированием гидрофобных ИПК либо гидрофильных ассоциатов. При этом переход от ИПК к гидрофильным ассоциатам является обратимым и может индуцироваться как изменением кислотности среды, так и варьированием концентрации взаимодействующих полимеров (рисунок 7).

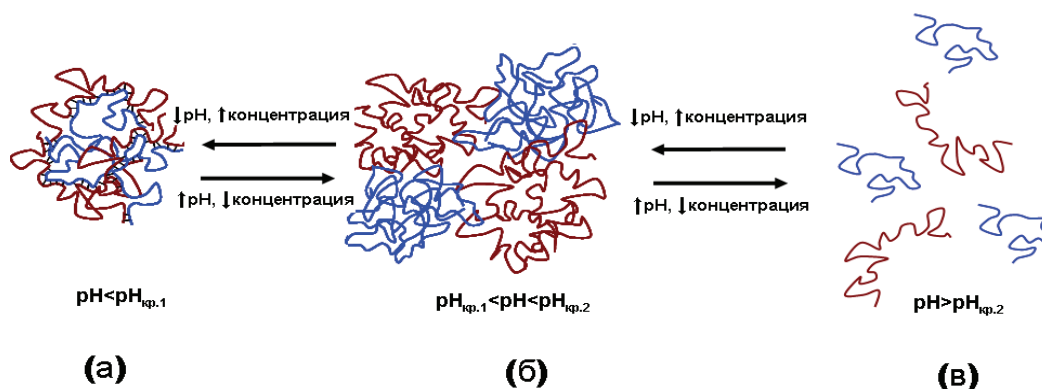


Рисунок 7 – Схема переходов между ИПК (а), гидрофильным ассоциатом (б) и смесью невзаимодействующих макромолекул (в)

Результаты фундаментальных исследований могут быть эффективно реализованы при разработке методов создания новых пленочных композиционных материалов на основе ИПК поликарбоновых кислот с водорастворимыми неионными синтетическими полимерами и полисахаридами. В частности, установлено [41], что при  $pH < pH_{крит.}$  формирование однородных пленок невозможно в связи с выпадением ИПК, при  $pH > pH_{крит.2}$  полимеры образуют мутную пленку вследствие несовместимости полимерных компонентов. Образование однородных пленок возможно в интервале  $pH_{крит.} > pH > pH_{крит.2}$ , когда в растворах формируются слабые гидрофильные ассоциаты благодаря слабым водородным связям, способствующим совместимости полимеров. Показана возможность использования сшитых пленок для создания систем контролируемого высвобождения лекарственного вещества, при этом физиологически активных веществ регулируется при изменении степени сшивания полимерной матрицы, ионной силы и pH среды

## 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.*, - V.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, C.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. 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.
16. Amiji, M. M. Pyrene fluorescence study of chitosan self-association in aqueous solution // *Carbohydrate Polymers* - 1995. - V.26. - P.211–213
17. Turro N.J., Kuo P.L. Fluorescence probes for aqueous solutions of nonionic micelles // *Langmuir*- 1985. - V.1. - P.170-172.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Rangarajan B., Coons L.S., Scranton A.B. Characterization of hydrogels using luminescence spectroscopy // *Biomaterials* - 1996. - V.17. - P.649-661
22. 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.
23. 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.
24. 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-.
25. 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.
26. 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. - P. 3785-3790.
27. 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

28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. Staikos G., Tsitsilianis C. Viscometric investigation of poly(acrylic acid) – polyacrylamide interpolymer association // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V.42. P.867-872.
32. 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.
33. 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).
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. 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
39. Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Зезин А.Б., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К., Измаилов А.М., Хutoryанский В.В. Комплексообразование с участием полиэлектролитов: Теория и перспективы использования в наноэлектронике (монография) / Библиотека нанотехнологии. Выпуск 2. Алматы – Москва-Торонто – Реддинг: Изд-во LEM, 2009. - 256 с.
40. Khutoryanskiy V.V., Dubolazov A.V., Mun G.A. pH- and Ionic Strength Effects on Interpolymer Complexation via Hydrogen-Bonding // In the Book: Hydrogen-bonded interpolymer complexes. Formation, structure and applications. Khutoryanskiy V.V. & Staikos G. (editors) World Scientific, Singapore, Chapter 1, ISBN 978-981-270-785-7, (2009). - P. 1-21.
41. 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. - V.7. - P.1637-1643.

## **ИОНСЫЗ ПОЛИМЕРЛЕР МЕН ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕГІ ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ РЕАКЦИЯЛАРЫ**

Е.М.Шайхутдинов, Ж.Ә.Әбілов, 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.

## **COMPLEX FORMATION PROCESSES OF NONIONIC POLYMERS WITH POLYACRYLIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS**

E.M.Shaikhutdinov, Zh.A.Abilov, G.A.Mun

Results of fundamental investigations in the intermacromolecular reactions and interpolymer complexes (IPC) 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 tha tdepending 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 reflecting the field of IPC and hydrophilic associations formation has been demonstrated by the method of luminescence spectroscopy