

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 4

УДК 541.64 : 542.952

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИ- β -[N, N-ДИМЕТИЛ-N-(β -МЕТАКРИЛОКСИЭТИЛ)]-ПРОПИОБЕТАИНА

Т. А. Аснова, А. Б. Зезин, Е. Ф. Разводовский

Взаимодействием диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) с β -пропиолактоном синтезирован β -[N,N-диметил-N-(β -метакрилоксииэтил)]-пропиобетайн и на его основе получен полимерный бетайн (ПБ). Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и потенциометрического титрования установлен биполярный характер полученных соединений. Установлено, что ПБ при нагревании подобно бетаину перегруппировывается в соль акриловой кислоты и ПДМАЭМА. Оценены кинетические параметры этого процесса. Исследованы электрохимические и гидродинамические свойства ПБ и выявлен ряд особенностей в поведении ПБ (отсутствие полиэлектролитного эффекта, отсутствие влияния ионной силы на размеры молекул ПБ, отсутствие эффекта Доннана), не свойственных обычным полимерным электролитам.

В отличие от обычных полиэлектролитов в молекулах синтезированных полимерных бетаинов (ПБ) противоионы привязаны к макроиону химическими связями. Это приводит к появлению у ПБ особого комплекса электрохимических свойств, отличных от свойств, присущих обычным полиэлектролитам.

Имеющиеся в литературе данные по синтезу и исследованию свойств ПБ на основе 4-винилпиридина [1, 2] не дают сколько-нибудь ясной картины поведения подобных полимерных систем.

В данной статье изложены результаты синтеза, полимеризации и исследования электрохимического и гидродинамического поведения β -[N, N-диметил-N-(β -метакрилоксииэтил)]-пропиобетаина (для краткости это соединение будем называть бетаином) и полимера на его основе. Такое исследование представляет интерес как с чисто теоретической стороны, так и с практической, поскольку бетаины и полибетаины являются веществами, обладающими рядом ценных характеристик, и находят применение в текстильной, медицинской и других отраслях промышленности [3].

Экспериментальная часть

Бетаин получали по методу [4], добавляя при интенсивном перемешивании и охлаждении (-10°) 7,2 г (0,1 моля) β -пропиолактона в метилэтилкетоне к 47,1 г (0,3 моля) диметиламиноэтилметакрилата *(ДМАЭМА) в том же растворителе. Выход 20,6 г (90%). Т. пл. 102° (разл.).

Найдено, %: C 57,2; H 8,17; N 5,9. $C_9H_{19}NO_2$. Вычислено, %: C 57,6; H 8,35; N 6,22. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в области $700-1900\text{ см}^{-1}$, призма NaCl. ЯМР-спектры записаны на спектрометре JNM-3H-60 на частоте 60 MHz . Спектры записаны в сравнимых условиях (температура $20-25^\circ$, концентрация $\sim 15-20\%$ в D_2O). Потенциометрическое титрование проводили на ламповом потенциометре ЛПМ-60М со стеклянным электродом в качестве измерительного; точность измерения $\pm 0,02$ ед. рН. Величины рK рассчитаны по формуле $pK = pH \pm \lg(a/(1-a))$ с учетом поправки на концентрацию $[H^+]$ [5]; все эксперименты проводили при $20-22^\circ$.

* ДМАЭМА синтезирован в НИИМСК (г. Ярославль) и любезно предоставлен нам М. А. Коршуновым.

Кинетику перегруппировки в 0,05 н. водных растворах бетамина и ПБ снимали при 72, 100 и 120° в интервале 0,5—25 час. Расчет кинетических констант проводили по формуле $k = (1/t) \ln(a/(a-x))$, где $(a-x)$ — количество бетамина или ПБ, оставшегося неизменным ко времени t , x — количество образовавшихся аминогрупп ко времени t (определяли титрованием 0,1 н. NaOH). Электрофоретические подвижности бетамина и ПБ измеряли на приборе для горизонтального электрофореза марки «Labor» (Венгрия) при 5—10°. Проявление проводили 0,2%-ным раствором дипи-кристаллина в смеси ацетона и бидистиллята [6]. Для эксперимента использовали буферные растворы с ионной силой 0,1 M в диапазоне pH 2,0—12,0 [7]. Исследование мембранных равновесия Доннана для 0,5%-ного раствора ПБ проводили в водном

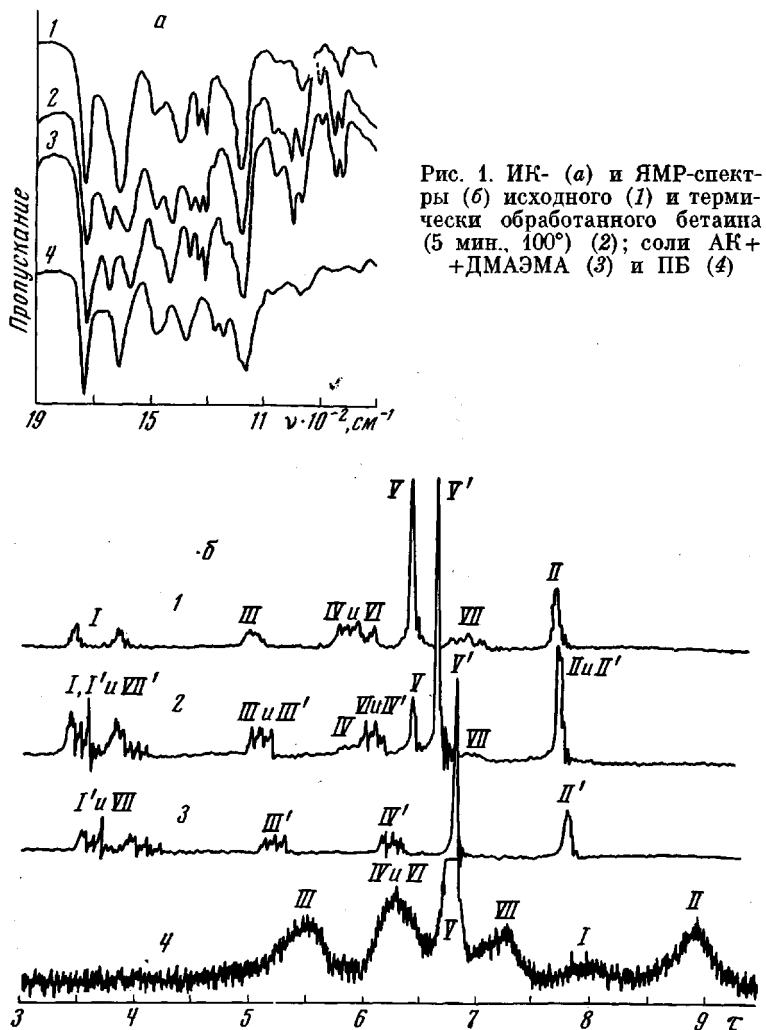


Рис. 1. ИК- (а) и ЯМР-спектры (б) исходного (1) и термически обработанного бетамина (5 мин., 100°) (2); соли АК+ +ДМАЭМА (3) и ПБ (4)

растворе 0,004 и 0,01 M NaCl. Процесс установления равновесия контролировали измерением концентрации ионов галоида методом Фольгарда [8] в объеме, против которого вели диализ раствора ПБ. Вязкость растворов ПБ определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббеледе при 25°.

Результаты и их обсуждение

Бетаин $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{O}^-$ дал название всему классу внутренних солей, в которых анион и катион связаны внутри одной молекулы. Бетаины на самом деле являются внутренними солями и это отражается на их фи-

зических свойствах: они обладают большим дипольным моментом и солеобразны (твёрды, нелетучи, водорастворимы).

Синтезированный бетаин представляет собой белое гигроскопичное вещество, растворимое в воде и полярных органических растворителях — формамиде, низших спиртах — и нерастворимое в ДМФА, диоксане, кетонах, углеводородах, эфире. О его свойствах и полимеризации частично было сообщено в предыдущих публикациях [9–11].

ИК- и ЯМР-спектры свидетельствуют о цвиттер-ионном строении бетаина. В ИК-спектре продукта реакции ДМАЭМА и β -пропиолактона

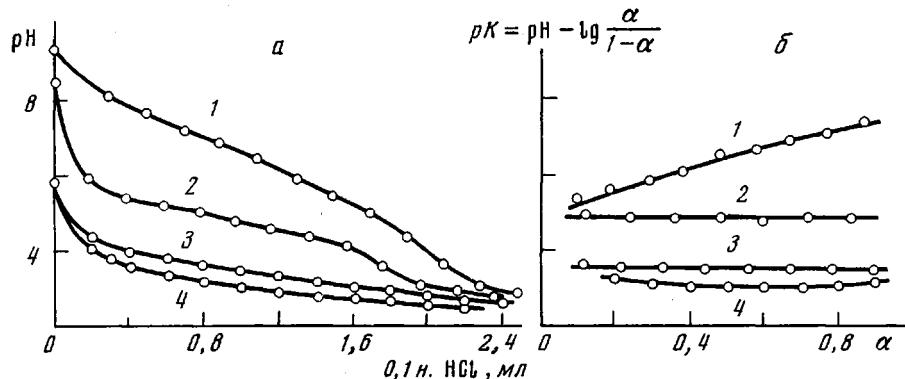


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования 0,02 н. растворов в воде 0,01 н. HCl (a) и зависимости pK_a от α (б) для ПАК (1); пропионовой кислоты (2); бетаина (3) и ПБ (4)

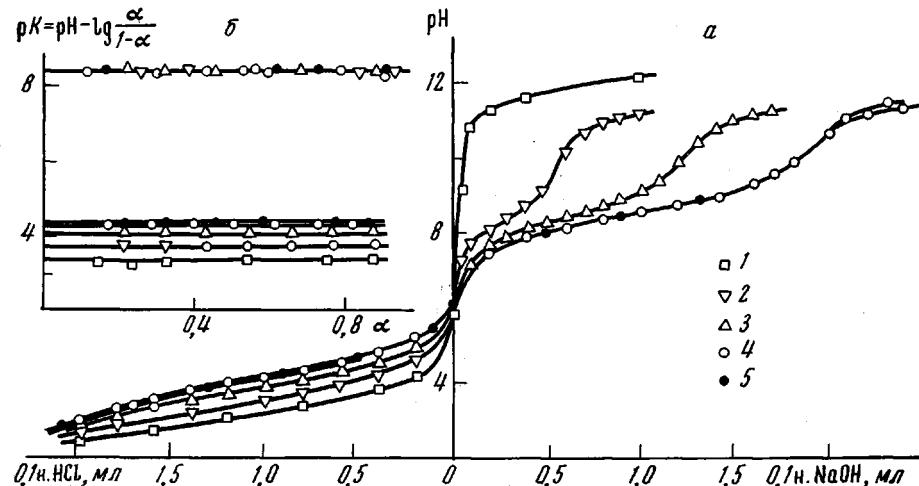
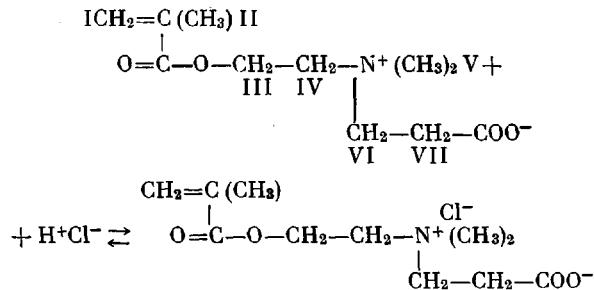


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования 0,02 н. растворов в воде 0,1 н. HCl и 0,1 н. NaOH (a) и зависимости pK_a от α (б) (α — степень ионизации амино- и карбоксильных групп): 1 — бетаин; термически обработанный бетаин со степенями перегруппировки 33 (2), 67 (3) и 100% (4) и соль (АК+ДМАЭМА) (5)

(рис. 1, a) имеются характеристические полосы при 1723 ($\nu_{C=O}$), 1175 (ν_{C-O}), 1640 (ν_{C-C}), 1600 (ν_{COO^-}), 1380 (ν_{COO^-}) и 820 cm^{-1} (δ_{C-H} — внешнеплоскостные колебания $=CH_2$), а также полосы валентных и деформационных колебаний метильных и метиленовых групп. ЯМР-спектр бетаина, содержащий резонансные сигналы при τ , равном 3,5, 3,87, 5,05, 5,7–6,2, 6,47, 6,95 и 7,74, представлен на рис. 1, б. Из рисунка видно, что соотношение интенсивностей метиленовых групп IV и VI и группы VII составляет 2 : 1, а соотношение протонов I и II равно 2 : 3. Отсюда следует, что ЯМР-спектр бетаина не противоречит предлагаемой структуре, а количество

венный анализ подтверждает строение, приписываемое продукту реакции DMAЭМА и β -пропиолактона.

Кроме того, было проведено потенциометрическое титрование бетаина. Бетаин щелочью не титруется. Характер кривой потенциометрического титрования соляной кислотой напоминает титрование соли достаточно сильной кислоты и сильного основания (рис. 2, а). Величина pK_a бетаина, рассчитанная из кривой титрования HCl, равна 3,55, т. е. значительно отличается от величины pK_a простейшего аналога кислотной части бетаина — пропионовой кислоты ($pK_a=4,87$), что служит еще одним подтверждением цвиттер-ионной структуры полученного мономера (рис. 2, б) [5]. Таким образом, в водном растворе мы имеем дело с бетаином, существующим в виде биполярного иона и его взаимодействие с кислотой происходит по следующей схеме:



Интересным свойством бетаина является способность его при нагревании перегруппировываться в соль акриловой кислоты (АК) и DMAЭМА. Из литературы известно, что α , β , ..., π -бетаины при нагревании способны претерпевать различного рода перегруппировки [12], причем β -бетаины в этом отношении совершенно не изучены. Лишь качественно показано, что β - trimethylpropiobetain и β -бетаин на основе пиридина при умеренном нагревании образуют соли АК и соответствующего амина [13, 14]. Сравнение ИК- и ЯМР-спектров бетаина, термически обработанного бетаина и модельной соли (АК+DMAЭМА), а также кривых потенциометрического титрования позволило убедиться в действительном существовании такого рода перегруппировки. Из рис. 1, а видно, что при нагревании бетаина происходит его превращение в соль (АК+DMAЭМА), о чем можно судить по смещению $\nu_{\text{асимCOO}^-}$ в коротковолновую область спектра при переходе к термически обработанному бетаину и далее к соли, а также по появлению и усилению одновременно со смещением полосы COO^- новой полосы при 840 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$ — внеплоскостные колебания $=\text{CH}_2$ в винильной группе АК).

Сопоставление ЯМР-спектров соли (АК+DMAЭМА) и бетаина, подвергнутого термообработке (рис. 1, б), позволяет расшифровать спектр ЯМР термически обработанного бетаина как спектр смеси соли (АК+DMAЭМА) и бетаина. Расчет процентного содержания бетаина в термически обработанном образце бетаина по соотношению площадей резонансных пиков, соответствующих метильным группам у азота при $6,44$ и $6,67 \tau$ (13%), показал прекрасное соответствие данных ЯМР данным потенциометрического титрования образца, полученного в идентичных условиях.

Кривые титрования термически обработанного бетаина наглядно демонстрируют переход бетаина при нагревании в соль (АК+DMAЭМА) (рис. 3). Так, при титровании щелочью для всех образцов pK_a соответствует pK_a амина, при титровании же HCl pK_a изменяется от 3,55 у бетаина до 4,26 у АК, проходя промежуточные значения у термически обработанного бетаина ($pK_a=3,7$, 4,0 и 4,2). Рассчитанные в последнем случае pK_a являются величинами формальными, так как они соответствуют титрованию смеси бетаина и соли (АК+DMAЭМА).

Подробное исследование свойств мономерного бетаина было вызвано необходимостью иметь чистый и хорошо охарактеризованный мономер.

Выбор мономерного бетаина был продиктован доступностью ДМАЭМА и наличием в нем винилиденовой двойной связи, что позволило на его основе получить полимерный бетаин. Кроме того, имеющиеся в литературе данные касаются синтеза полимерных бетаинов на основе 4-винилпиримидина [1, 2]. Представляло интерес синтезировать и исследовать свойства полибетаинов на основе алифатических четвертичных аммонийных солей, поскольку такие соединения могут являться аналогами природных бетаинов.

ПБ получали фотополимеризацией мономерного бетаина в водном растворе при 3–5°. ПБ, как и мономер, способен перегруппировываться в соль АК и ПДМАЭМА; это определяет условия выделения и хранения полимера. Полимер трижды осаждали в диоксан при 8–10° и, высушенный лиофильно, хранили при 2–4°. Эксперименты проводили со свежеприготовленными образцами ПБ и в ходе работы осуществляли постоянный контроль чистоты полученного полимера. ПБ, аналогично мономеру, растворим в воде и ряде полярных органических растворителей, например в формамиде, метаноле, и нерастворим в малополярных растворителях, таких как диоксан, эфир, кетоны, высшие спирты, углеводороды.

При рассмотрении ИК-спектра ПБ (рис. 1, а) необходимо отметить, что полосы, отнесенные к колебаниям винилиденовой группы, в спектре полимера отсутствуют; частоты валентных и деформационных колебаний остальных групп в основном не изменяются. В ЯМР-спектре ПБ (рис. 1, б) резонансные сигналы протонов метильных и метиленовых групп находятся при τ, равном 5,5, 6,25, 6,8, 7,25, 8,0 и 9,0. Как и следовало ожидать, в отличие от спектра бетаина, в спектре полимера отсутствуют сигналы протонов, характерные для винилиденовой группы. Исследование кинетики перегруппировки ПБ показало, что различия между бетаином и ПБ невелики, и макромодекулярная природа ПБ не влияет заметно на скорость перегруппировки, по-видимому, из-за того, что реакция осуществляется мономолекулярно.

С электрохимической точки зрения ПБ принадлежит к полиэлектролитам. ПБ можно рассматривать как соль сильного полимерного основания, отличную от обычных тем, что противоионы связаны с макроионом химическими связями. Его, по-видимому, с равным правом можно отнести к особой группе полiamфолитов, у которых кислотная и основная группы находятся в одном звене полимерной цепи и достаточно сильны; именно так их рассматривают другие авторы. Действительно, между полибетаинами и полiamфолитами, представляющими собой сополимеры достаточно сильных кислот и оснований, имеется несомненное сходство. Свообразие ПБ заключается в том, что в широком интервале значений pH каждое звено макромолекулярной цепи несет два противоположных заряда, в то время как в полiamфолитах мы наблюдаем случайное распределение звеньев, несущих единичный положительный или отрицательный заряд, либо вовсе незаряженных.

Исследование электрохимического и гидродинамического поведения ПБ показало, что он обладает комплексом свойств, существенно отличных от свойств хорошо известных полимерных электролитов. Подобно мономеру, ПБ щелочью не титруется. Взаимодействие полицинниттер-иона с соляной кислотой происходит аналогично взаимодействию мономерного бетаина с той же кислотой по схеме, изображенной выше. Сравнение кривых потенциометрического титрования ПБ и типичного полиэлектролита – ПАК соляной кислотой (рис. 2, а) с кривыми титрования их низкомолекулярных аналогов показывает, что кривая титрования ПБ располагается заметно ниже, чем кривая титрования мономерного бетаина, т. е. карбоксильная группа в ПБ ведет себя как более сильная, в то время как кривая титрования ПАК располагается выше кривой титрования низкомолекулярного аналога – пропионовой кислоты, т. е. полимерная кислота ведет себя как более слабый электролит. Таким образом, при переходе от бетаина к ПБ

влияние поля макроиона приводит к усилению кислотной функции карбоксильных групп, в то время как при переходе от пропионовой кислоты к типичному полизелектролиту — ПАК — оно ведет к противоположному эффекту — ослаблению кислотных свойств ПАК.

Проанализируем более подробно характер поведения pK_a ПБ, ПАК и их низкомолекулярных аналогов от α . Кривые потенциометрического титрования низкомолекулярных полизелектролитов (бетамина и пропионовой кислоты) описываются уравнением Хассельбаха — Гендерсона, и pK_a их являются характеристическими величинами, не зависящими от степени ионизации электролита, рис. 2, б. Зависимость pK_a от α (α для бетамина и ПБ означает степень ионизации COOH-групп) для ПБ, рассчитанная из кривой потенциометрического титрования, дает среднее значение pK_a существенно ниже не только pK_a одно-зарядного аналога кислотной части ПБ, но и заметно ниже pK_a мономерного бетамина. Взаимное влияние ионизованных кислотных и основных групп, расположенных близко друг от друга, является неотъемлемым свойством цвиттер-ионов. Действи-

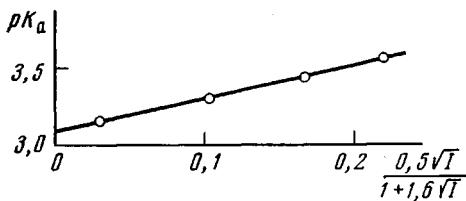


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость pK_a ПБ в точке полунейтрализации от ионной силы I (pK_a рассчитаны из кривых потенциометрического титрования 0,02 н. водных растворов ПБ в 0,005, 0,1, 0,45 и 2,25 M NaCl)

Рис. 5. Зависимости $\eta_{уд}/c$ от c для ПБ в солевых растворах с ионными силами, равными 0,002 (10), 0,0082 (11), 0,0407 (12) и 0,407 (13), а также для протонированного ПБ с $\beta=1,0$ (4), 0,7 (3), 0,5 (2), 0,3 (1), 0,1 (5), 0,005 (7) и 0 (9); ПБ с $\beta=0,1$ в растворах с ионными силами, равными 0,002 (6), 0,0407 (8) и 0,407 (14)

тельно, положительно заряженный атом азота бетамина, уменьшая электронную плотность карбоксильной группы, усиливает ее кислотные свойства, соответственно уменьшая pK_a . Заметное усиление кислотной функции карбоксильной группы в ПБ по сравнению с мономером связано, очевидно, с влиянием суммарного поля положительных зарядов на карбоксильную группу, а не единичного положительного заряда, как в случае мономерного бетамина. Возможно также, что изменение кислотной функции этой группы обусловлено изменением сольватации бетаниновой группировки при включении ее в полимерную цепочку.

Анализ поведения pK_a карбоксильной группы ПБ обнаруживает слабую вогнутую зависимость от α в пределах 0,3 ед. pK . Возможно, такой характер зависимости определяется следующими факторами. По мере протонизации карбоксилатной группы ПБ эффект поля должен приводить к усилению кислотной функции карбоксильных групп. Действительно, наблюдается падение pK_a ПБ в интервале от $\alpha=1$ до 0,6; это видно из рис. 2, б. Однако появление в растворе некоторого количества ионов Cl^- соответственно числу протонированных карбоксилатных групп приводит, как видно из рис. 4, к нивелированию влияния поля положительных зарядов на pK_a карбоксильной группы. Отсюда следует, что по мере протонирования ПБ можно ожидать прогрессирующего роста величины pK_a . Прак-

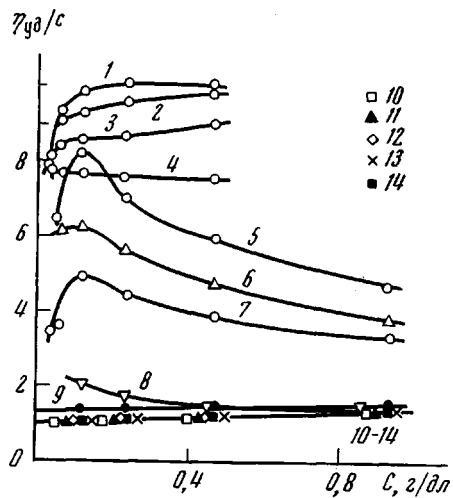


Рис. 5

тическое отсутствие зависимости $pK_a - \alpha$ для ПБ может быть связано с наложением двух вышеописанных эффектов.

Напротив, при титровании ПАК щелочью по мере заряжения макромолекулы кислотные свойства карбоксильных групп ослабевают. Таким образом, влияние поля фиксированных зарядов в ПБ и ПАК на величину pK_a по мере заряжения макромолекул существенно различно.

Заслуживает внимания рассмотрение влияния ионной силы на характер кривых титрования и величину pK_a ПБ в сравнении с типичным полиэлектролитом — ПАК. Представленная на рис. 4 зависимость pK_a от ионной силы для ПБ указывает, что с увеличением ионной силы от 0,005 до 2,25 M значения pK_a в точке полунейтрализации возрастают от 3,15 до 3,55, приближаясь к величине, характерной для низкомолекулярного аналога. Если сравнить влияние низкомолекулярной соли на величины pK_a ПБ и ПАК, то можно заметить общую тенденцию, заключающуюся в стремлении pK_a полимеров к величинам их низкомолекулярных аналогов с увеличением ионной силы раствора. Различие в поведении полимеров состоит в том, что pK_a ПАК падает, а pK_a ПБ растет с ростом ионной силы.

Полезную информацию относительно свойств бетамина и его полимера дает электрофорез. При низких значениях pH бетаин и ПБ обнаруживают заметную подвижность к катоду, что связано с наличием на них суммарного положительного заряда. В нейтральной и щелочной областях подвижность равна нулю, следовательно, суммарный заряд молекул равен нулю. Отсюда следует, что вся область значений pH от 6 и выше является областью изоэлектрического состояния молекул бетамина и ПБ.

Далее было исследовано термодинамическое поведение ПБ в условиях мембранныго равновесия Доннана в присутствии 0,004 и 0,01 M NaCl. По достижении равновесия оказалось, что концентрации малых ионов по обе стороны мембраны равны. Для полиэлектролитов, как известно, разность концентраций по обе стороны мембраны может быть устранена только в присутствии большого избытка низкомолекулярного электролита. Таким образом, ПБ можно рассматривать как полиэлектролит с высокой плотностью положительных зарядов, которые создают настолько высокий локальный потенциал, что притяжение противоионов очень велико, а экранирующая толщина ионной атмосферы составляет величину порядка 5 Å. Такое уплотнение ионной атмосферы реализуется в растворах полиэлектролитов при ионных силах выше 0,1 M. Это позволяет провести аналогию между ПБ и обычными полиэлектролитами и рассматривать ПБ как положительно заряженную цепочку, находящуюся в растворе низкомолекулярной соли с концентрацией выше 0,1 моль/л.

Рассмотрев электрохимические свойства и термодинамическое поведение ПБ, обратимся теперь к данным, характеризующим гидродинамическое поведение этого полимера (рис. 5). Зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации ПБ в нейтральном водном растворе оказывается линейной, что позволяет определить $[\eta]$ путем экстраполяции $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации. По мере протонирования карбоксилатной группы (β — отношение мольных концентраций HCl и ПБ) макромолекула бетамина приобретает избыточный положительный заряд и, как видно из рис. 5, существенно возрастают абсолютные значения приведенной вязкости, а также появляется аномальный ход зависимости $\eta_{уд}/c$ от c , характерный для обычных полиэлектролитов. При $\beta=0,3$ и выше полиэлектролитный эффект исчезает и наблюдается некоторое падение абсолютных значений приведенных вязкостей.

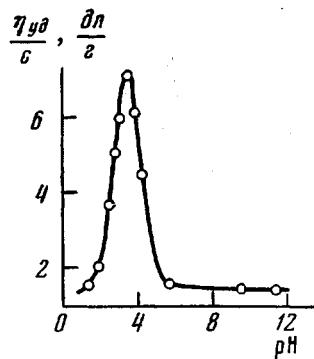


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости от pH при концентрации полимера 0,3 г/дл

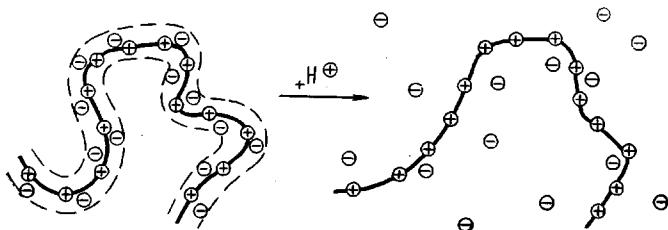
Аналогичные эффекты значительного уменьшения полиэлектролитного эффекта и понижения значений $\eta_{уд}/c$ с увеличением плотности зарядов в цепи наблюдались исследователями для ряда полимерных электролитов [15]. Наблюдаемый факт экстремальной зависимости $\eta_{уд}/c$ от c для ПБ при небольших плотностях положительного заряда на макромолекуле ($\beta < 0,3$) можно объяснить тем, что набухание полииона в конечном счете достигает верхнего предела, и эффекты, наблюдаемые при дальнейшем разбивании, отражают лишь уменьшение взаимодействий между набухшими полионами. Естественно и другое объяснение этого факта, заключающееся в том, что с разведением степень ионизации карбоксильных групп растет, уменьшается заряд макромолекулы, что приводит к падению вязкости до значений, характерных для цвиттер-ионной формы ПБ.

На свойства растворов полиэлектролитов сильное влияние оказывает добавление простых солей. Совершенно иначе обстоит дело с ПБ. Введение в раствор хлористого натрия в концентрациях от 0,002 до 0,407 M практически не оказывает никакого влияния на размеры молекул ПБ. При введении же NaCl в раствор протонированного по COOH-группе ПБ ($\beta = 0,1$) последний ведет себя аналогично полиэлектролитам. Исследование зависимости $\eta_{уд}/c$ от c для ПБ в метаноле и в смесях метанола с водой (50 и 80 об. % метанола) свидетельствует о том, что абсолютные значения приведенных вязкостей в метаноле и водно-метанольных смесях в 1,5—2 раза выше, чем в воде. Возможной причиной наблюдаемого повышения вязкости ПБ в среде метанола по сравнению с водой могут служить слабые гидрофобные взаимодействия, стабилизирующие более компактную структуру молекул ПБ в воде. О наличии последних свидетельствует уменьшение $\eta_{уд}/c$, а следовательно и размеров макромолекул бетамина, с увеличением температуры. Данные, приведенные на рис. 6, находятся в полном соответствии с характеристиками ПБ, полученными методами потенциометрии и электрофореза.

Очевидно, что характер поведения ПБ весьма своеобразен в различных ситуациях. Так, поведение его в условиях мембранныго равновесия, а также гидродинамическое поведение в нейтральном водном растворе позволяют рассматривать ПБ как соль сильного полимерного основания в присутствии больших концентраций низкомолекулярного электролита, когда утрачиваются специфические свойства полиэлектролитов. Однако такое формальное рассмотрение нельзя использовать при исследовании других свойств ПБ. Так, факт изменения pK_a ПБ при введении в его раствор малых количеств NaCl (0,005 M) не позволяет использовать приведенное выше рассмотрение. Следует отметить также, что свойства ПБ существенно отличаются от свойств обычных полиамфолитов (сополимеры слабых кислот и слабых оснований), поскольку в ПБ ярко проявляется влияние ионизированной основной группы на кислотную функцию карбоксильной группы.

Для описания поведения ПБ в нейтральном водном растворе можно предложить модель, в которой макромолекула ПБ представляется в виде изогнутого цилиндра, на поверхности которого через равные интервалы помещены дискретные заряды. Эта цепочка из положительных зарядов окружена узкой цилиндрической областью с толщиной 5 Å, в которой расположены отрицательно заряженные противоионы. Размер этой области определяется валентными углами и длинами связей между положительно заряженным азотом и отрицательно заряженной карбоксильной группой. По мере протонирования COO⁻-группы молекула ПБ приобретает свойства, характерные для типичных полиэлектролитов. Это обстоятельство позволяет перейти от предложенной выше модели к другой, с Больцмановским распределением противоионов вокруг положительно заряженного макрона. Эти модели являются лишь грубым приближением реальной ситуации, существующей в растворе ПБ. В действительности, в ПБ возможны, например, диполь-дипольные взаимодействия, приводящие к понижению

электростатической свободной энергии системы, гидрофобные взаимодействия между метильными группами и метиленовыми боковыми цепочками и др.



Таким образом, при исследовании свойств ПБ ярко проявляется своеобразие макроцвиттер-иона, обусловленное наличием в каждом звене полимерной цепи химически связанных положительно и отрицательно заряженных функциональных групп.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Ladenheim, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 26, 251, 1957.
2. R. Hart, D. Timmerman, J. Polymer Sci., 28, 638, 1958.
3. Пат. США 2 935 493, 1960; РЖХим, 1962, ЗП162; Пат. ФРГ 1 009 809, 1958; РЖХим, 1959, 62807П; Пат. США 3 027 246, 1962; РЖХим, 1964, 1П205П; Пат. США 2 541 700.
4. T. L. Gresham, I. E. Jansen, F. W. Schaner, R. A. Bankert, F. T. Fiedorek, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3186, 1951.
5. А. Альберт, С. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964, стр. 33, 107.
6. И. М. Хайс, Хроматография на бумаге, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 385.
7. G. L. Miller, R. H. Golder, Arch. Biochem., 29, 420, 1950.
8. И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел, Количественный анализ, Госхимиздат, 1948, стр. 492.
9. Т. А. Асонова, Е. Ф. Разводовский, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 188, 583, 1969.
10. Т. А. Асонова, Е. Ф. Разводовский, А. Б. Зезин, Сб. III Симпозиум по физиологическим активным полимерам и макромолекулярным моделям биополимеров. Тезисы докладов, Рига, 1971, стр. 76.
11. Т. А. Асонова, Е. Ф. Разводовский, В. В. Луценко, Тезисы докладов XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 113.
12. R. Kuhn, F. Ciral, Ber., 68, 387, 1935.
13. R. Willstatter, Ber., 35, 584, 1902.
14. I. Jamashita, K. Ito, F. Nakakita, Makromolek. Chem., 127, 292, 1969.
15. С. Е. Бреслер, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, 1957.