

УДК 541(183.12+64)

**СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ДИМЕТИЛ-
И ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ
И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Панарин Е. Ф., Гаврилова И. И.

Диметил-(ДМАЭМ) и диэтиламиноэтилметакрилаты (ДЭАЭМ) представляют интерес при синтезе спиртых и растворимых полиэлектролитов [1, 2, 3]; некоторые из них являются эффективными флоккулянтами, а ряд других обладают антимикробными свойствами и могут представлять интерес как антисептические нетоксичные вещества [4]. В литературе описана сополимеризация ДЭАЭМ и ряда его четвертичных аммониевых солей с винилпиридином [5], стиролом [6], винилпирролидоном (ВП) [7].

В настоящей работе изучены относительные реакционные способности ДЭАЭМ и ДМАЭМ при сополимеризации с ВП, исследована возможность получения водорастворимых полиэлектролитов на их основе путем алкилирования различными галоидалкилами и выяснено влияние на их свойства природы алкильного радикала у атома азота. Сополимеризацию ВП с ДМАЭМ и ДЭАЭМ проводили в блоке и этаноле при 65° в присутствии ДАК в качестве инициатора. Зависимость состава сополимеров от состава смеси мономеров для обеих исследованных систем представлена на рис. 1. Значения констант сополимеризации, рассчитанных с использованием уравнения Файнемана — Росса [8], и величины параметров диаграммы Алфрея — Прайса [9] приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения r_1 и r_2 и параметров Q и e для систем ВП — ДМАЭМ
и ВП — ДЭАЭМ

M_1	M_2	r_1	r_2	e_2	Q_2	$r_1 r_2$	Q [9]	e_1 [9]	e_2 [9]
ВП	ДМАЭМ	0,37	0,21	0,46	0,110	0,077	0,14	-1,14	0,47
ВП	ДЭАЭМ	0,42	0,21	0,42	0,114	0,088	-	-	0,42

Рассчитанные значения Q и e для ДМАЭМ и ДЭАЭМ хорошо согласуются с литературными данными, полученными для других систем [9]. Оказалось, что значения констант сополимеризации и параметров Q и e близки для обеих систем, что указывает на слабое влияние природы алкильных заместителей у азота на реакционную способность аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты. Различие в полярностях ВП, ДМАЭМ и ДЭАЭМ обусловливает чередование сомономеров в процессе сополимеризации. Это подтверждается также малыми значениями произведений $r_1 r_2$. Расчет средней статистической длины \bar{L} звеньев ВП, ДМАЭМ и ДЭАЭМ, выполненный по уравнению работы [10], при степенях превращения не более 10% показал, что для изученных систем в широком диапазоне со-

ставов (90 : 10–20 : 80) наблюдается близкое к единице значение \bar{L} ВП, ДМАЭМ и ДЭАЭМ (рис. 2). Для обеих систем также близко значение состава азеотропного сополимера (55 мол. % для ДЭАЭМ и 58 мол. % для ДМАЭМ). Низкие значения \bar{L} указывают на относительную гомогенность сополимеров по составу и равномерное распределение звеньев сомономомеров по цепям сополимеров; отсюда следует, что при алкилировании сополимеров могут быть получены полизэлектролиты с равномерным распреде-

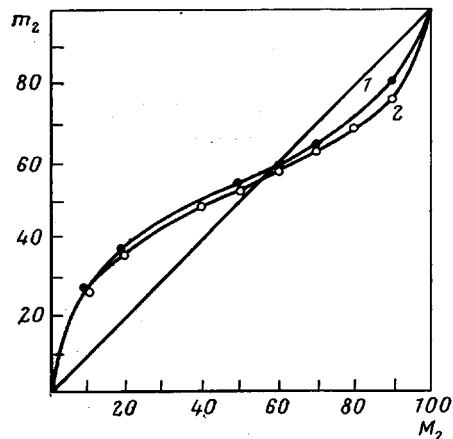


Рис. 1. Зависимость составов сополимеров ВП (M₁) с ДМАЭМ (1) и ДЭАЭМ (2) от состава исходной смеси

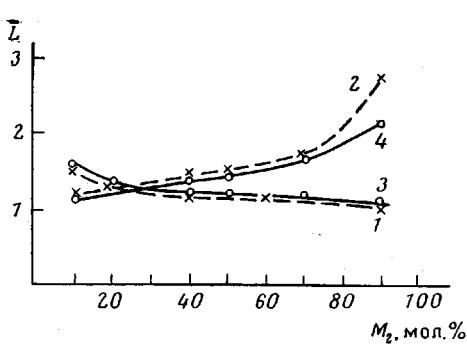


Рис. 2. Зависимость средней длины блоков звеньев в цепях сополимеров для систем ВП (1) – ДЭАЭМ (2) и ВП (3) – ДМАЭМ (4)

лением зарядов по цепям макромолекул. Для получения полизэлектролитов, ионизованных в широком диапазоне pH, сополимеры подвергали алкилированию галоидалкилами. В табл. 2 приведены данные по алкилированию сополимера ВП и ДМАЭМ состава 76 : 24 иодистыми *n*-алкилами с различной длиной алкильной цепи, что позволило получить полизэлектролиты, обладающие заместителями с различной степенью гидрофобности.

При использовании низших алкилов до C₈H₁₇, сополимер количественно алкилировался в этаноле. В случае высших галоидалкилов C₁₂H₂₅I и C₁₆H₃₃I реакция протекала количественно в ДМФ при 100° с 1,5-кратным избытком иодистого алкила. Все алкилированные сополимеры раствори-

Таблица 2

Алкилирование сополимера ВП и ДМАЭМ состава 76:24 иодистыми алкилами RI в этаноле при 80° в течение 4 час. и свойства полученных полизэлектролитов

R	Соотношение RI/ДМАЭМ	I, %		N+, мол. %	Степень превращения, %	[η] ₂₀ , д.л./г в 0,5 М KCl	МБК, мг/мл в отношении штамма № 38 *	
		найдено	вычислено				сополимер	моно-мер
CH ₃	5:1	18,26; 18,50	19,38	22,5	93,8	1,05	0,1	10
C ₂ H ₅	5:1	19,50; 19,82	19,00	24,0	100,0	1,03	0,1	10
C ₄ H ₉	5:1	17,84; 17,57	18,22	23,3	97,1	0,88	0,5	1
C ₆ H ₁₃	5:1	17,24; 17,31	17,57	23,5	98,0	0,81	0,1	1
C ₈ H ₁₇	5:1	17,38; 17,58	17,20	24,0	100,0	0,72	0,1	0,2
C ₁₂ H ₂₅	2,75:1	12,36; 12,08	15,70	16,2	67,5 **	0,54	0,1	0,001

* Авторы выражают благодарность Н. А. Заикиной и Т. И. Рубахиной за оценку анти-микробных свойств синтезированных полизэлектролитов.

** За 8 час.

мы в воде. Исключение составляют лишь сополимеры, содержащие в качестве заместителей более 20 мол. % $C_{12}H_{25}$ и 8 мол. % $C_{18}H_{33}$. Полученные сополимеры являются сильными полиэлектролитами, они показывают типичное для полиэлектролитов увеличение $\eta_{уд}/c$ с разбавлением при наличии заместителя у азота до C_8H_{17} . Поскольку в исследованном ряду сополимеров ВП и ДМАЭМ·RI число ионогенных групп и их распределение по цепи одинаково и меняется лишь длина углеводородного радикала у азота, в поведении их водных растворов отчетливо проявляется интенсивность внутрицепочного гидрофобного взаимодействия в зависимости от длины R. По мере наращивания длины алкильного радикала интенсивность этого взаимодействия растет, и макромолекула в растворе принимает все более компактную структуру, о чем свидетельствует изменение значений $\eta_{уд}/c$ (рис. 3). Для лаурильного производного уже не наблюдается увеличения приведенной вязкости с разбавлением. В этом случае электростатическое отталкивание заряженных аммониевых групп уравновешивается значительным гидрофобным взаимодействием боковых алкильных цепей. При этом макромолекула принимает конформацию, для которой характерно расположение углеводородных радикалов во внутренней части клубка, а аммониевых групп и гидрофильных звеньев ВП — в наружной. В присутствии сильного электролита 0,5 M KCl, когда подавлен полиэлектролитный эффект, наблюдается уменьшение $[\eta]$ с ростом длины R. Значение $[\eta]$ для $R=C_{12}H_{25}$ уменьшается почти в 2 раза по сравнению с низшими гомологами CH_3 и C_2H_5 . Подобная зависимость $[\eta]$ от длины R и степени замещения продемонстрирована на примере алкилированного поли-2-винилпиридина [11]. Однако для сохранения растворимости в воде в этом случае прибегали к ионизации неалкилированных пиридиниевых звеньев. При использовании сополимеров ВП растворимость в воде в значительной степени обеспечивается высокой гидрофильностью лактамных звеньев ВП, при постоянном сохранении числа ионизованных звеньев, что делает изучаемую систему более чувствительной к влиянию внутримолекулярного гидрофобного взаимодействия. Ранее нами было показано [4], что катионные полиэлектролиты на основе сополимеров ВП и аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты обладают антимикробными свойствами. В связи с этим представлялось чрезвычайно интересным выяснить, как влияют на антимикробные свойства длина R и связанное с ней изменение конформации макромолекулы. С этой целью были определены значения минимальной бактериостатической концентрации (МБК) полученных полиэлектролитов в отношении золотистого стафилококка (штамм № 38) и проведено их сопоставление со значениями МБК соответствующих мономеров (см. табл. 2). Аналитические характеристики мономеров, синтезированных алкилированием ДМАЭМ иодистыми алкилами, см. табл. 3. Четвертичные аммониевые соли ДМАЭМ являются типичными катионными ПАВ, и поэтому, подобно другим катионным ПАВ, их антимикробные свойства определяются главным образом длиной углеводородного радикала R, который проникает в липидную часть цитоплазматической мембра-

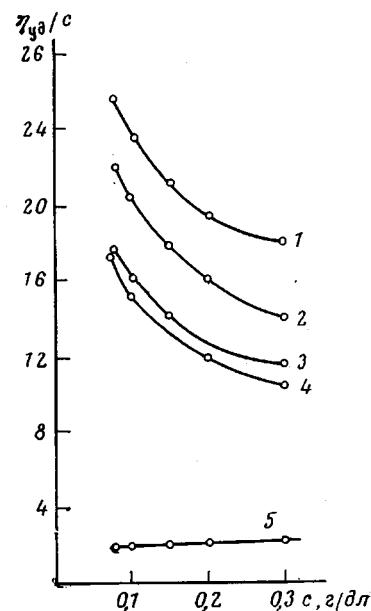


Рис. 3. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c в воде при 20° для сополимеров ВП и ДМАЭМ·RX при $R = -CH_3$ (1), $-C_4H_9$ (2), $-C_6H_{13}$ (3), $-C_8H_{17}$ (4), $-C_{12}H_{25}$ (5)

ны бактериальной клетки и нарушает ее структуру [12]. В отличие от мономеров, исследованные сополимеры имеют одинаковые или близкие значения МБК, и влияние длины R на эту активность не проявляется, наблюдается выравнивание активности, которое заключается в том, что неактивные мономеры дают более активные полимеры и, наоборот, высокоактивные мономеры дают менее активные полимеры. Это свидетельствует о различии механизмов воздействия на бактериальную клетку катионных полизэлектролитов и катионных ПАВ. Поскольку МБК не зависит от длины

Таблица 3
Четвертичные аммониевые соли ДМАЭМ·RI

R	Выход, %	T _{пл.} , °C	I, найдено, %	Брутто-формула	I, вычислено, %
CH ₃	100	188–190	42,17; 42,06	C ₆ H ₁₈ NO ₂ I	42,50
C ₂ H ₅	100	99–101	39,70; 39,69	C ₁₀ H ₂₀ NO ₂ I	40,50
C ₄ H ₉	100	103–105	38,80; 38,79	C ₁₂ H ₂₄ NO ₂ I	37,00
C ₈ H ₁₇	93	60–61	34,30; 33,10	C ₁₆ H ₃₂ NO ₂ I	32,00
C ₁₂ H ₂₅	87	71–72	28,10; 28,30	C ₂₀ H ₄₀ NO ₂ I	28,10
C ₁₆ H ₃₃	60	79–81	25,00; 25,00	C ₂₄ H ₄₈ NO ₂ I	24,80

R и пропорциональна числу зарядов на макромолекуле [4], можно полагать, что электростатическое взаимодействие является определяющим при контакте катионного полизэлектролита с отрицательно заряженной бактериальной клеткой. Кооперативность взаимодействия полизэлектролита с клеткой обеспечивает усиление активности низших гомологов. В то же время в случае высших гомологов сильное внутримолекулярное гидрофобное взаимодействие ковалентно связанных с макромолекулой углеводородных радикалов приводит к образованию структуры, характерной для полымыл; это ограничивает их подвижность и препятствует проникновению в бактериальную мембрану. Следствием является снижение их активности в полимерной форме.

Исходные мономеры сушили и перегоняли в вакууме. ВП — т. кип. 79–80°/5 tor, d_4^{20} 1,048, n_D^{20} 1,5132; ДЭАЭМ — т. кип. 76°/3 tor, d_4^{20} 0,9206, n_D^{20} 1,4445; ДМАЭМ — т. кип. 79°/12 tor, d_4^{20} 0,9240, n_D^{20} 1,4475. Сополимеризацию проводили в массе в присутствии 0,5% ДАК до глубины конверсии 5–10%. Полученные полимеры очищали осаждением из диэтилового спирта в эфир, после чего экстрагировали эфиrom в аппарате Сокслета, сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли кондуктометрическим титрованием 0,01 н. HCl на кондуктометре ТВ6Л-1. Алкилированные сополимеры осаждали из спирта в эфир, состав определяли по данным микроанализа на I. Получение аммониевых солей ДМАЭМ проводили по методу [4].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. M. F. Hoover, J. Macromolec. Sci., A4, 1327, 1970.
2. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, И. Г. Страховская, Высокомолек. соед., A13, 2139, 1971.
3. А. С. Тевлина, В. В. Коршак, Н. И. Скрипченко, Т. А. Огнева, Пласт. массы, 1972, № 8, 7.
4. Е. Ф. Панарин, М. В. Соловский, О. Н. Экземпляров, Хим.-фарм. ж., 1971, № 7, 24.
5. C. G. Overberger, H. Bileck, R. G. Nickerson, J. Polymer Sci., 27, 381, 1958.
6. З. И. Аблязимов, Диссертация, 1967.
7. М. В. Соловский, Диссертация, 1974.
8. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Мир», 1971.
10. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
11. H. Inoue, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 195, 102, 1964.
12. D. W. Blois, J. Swarbrick, J. Pharm. Sci., 61, 393, 1972.