

8. Гумаргалиева К. З., Мусеев Ю. В., Даурова Т. Т. Качественные основы биосовместимости и биодеградируемости полимеров. М.: ЦБНТИмедпром, 1981, с. 32.
9. Salthouse T. N., Matlaga B. F. Surg., Gynecol. and Obstetr., 1976, v. 142, № 4, p. 544.
10. Salthouse T. N. J. Biomed. Mater. Res., 1976, v. 10, № 2, p. 197.
11. Fishman W. H., Springer B., Brunetti R. J. Biol. Chem., 1948, v. 173, № 2, p. 449.
12. Neumann H. J. Biol. Chem., 1968, v. 243, № 18, p. 4671.
13. Garen A., Levinthal C. Biochim. Biophys. Acta, 1960, v. 38, № 3, p. 470.
14. Naughton M. A., Sanger F. Biochem. J., 1961, v. 78, № 1, p. 156.
15. Desnuelle P., Rovery M. In: Advances Protein Chemistry, N. Y.-L.: Acad. Press Inc., 1961, v. 16, p. 139.

Институт хирургии им. А. В. Вишневского
АМН СССР

Поступила в редакцию
21.I.1982

УДК 541.64:547.463

ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ИХ КОМПЛЕКСАХ С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

*Казарин Л. А., Барановский В. Ю., Литманович А. А.,
Паписов И. М.*

Согласно современным представлениям, в полимер-полимерных комплексах достаточно протяженные непрерывные («лестничные») последовательности межцепных связей существуют с несвязанными участками — «петлями». Подвижность участков цепей в лестничных участках и петлях может заметно различаться, поэтому и способность звеньев макромолекуллярных компонентов поликомплекса в свободном и связанном состояниях к вступлению во внутри- и межмолекулярные реакции может быть существенно различной. Например, как показано в работе [1], реакция образования циклических ангидридных звеньев (дегидроциклизация) в макромолекулах полиметакриловой кислоты (ПМК), связанных в комплекс с полиэтиленгликолем или полиакриламидом, протекает только в петлях поликомплексов. Однако вопрос о том, влияют ли подобные внутримолекулярные превращения в петлях одной из макромолекул на устойчивость поликомплекса, оставался открытым.

В данной работе на примере поликомплексов ПМК и полиакриловой кислоты (ПАК) с поливинилпирролидоном (ПВП)¹ исследована устойчивость поликомплексов в процессе внутримолекулярного превращения в одном из компонентов (в данном случае поликислоте). Указанные поликомплексы выбраны по той причине, что степень связывания макромолекул в них удобно контролировать методом ИК-спектроскопии.

В работе использовали ПМК и ПАК, полученные радикальной полимеризацией в бензole при 60° с ДАК (0,1% от веса мономера). Молекулярные массы ПМК (2,6·10⁵) и ПАК (2·10⁵) определяли вискозиметрически соответственно в 0,002 н. HCl при 25° и в 2 н. NaOH при 30° [2].

Образцы для ИК-спектроскопии в виде пленок на пластине KRS-5 получали испарением растворителя (воды) при комнатной температуре: поликомплексы получали, смешивая растворы полимерных компонентов в эквимольном соотношении. Образцы помещали в кювету с подогревом и регистрировали ИК-спектры в интервале 700–2000 см⁻¹ на спектрофотометре UR-20 (ГДР), выдерживая при заданной температуре (30–260°) в течение 20 мин (призма NaCl).

На рис. 1 приведены ИК-спектры поликомплексов (ПМК·ПВП) и (ПАК·ПВП), а также их компонентов в свободном состоянии. Как видно из рисунка, в спектрах поликомплексов изменяется структура полосы ν_{C=O} в области 1700 см⁻¹, что для системы ПАК – ПВП отмечалось также в работе [3]. Полоса поглощения ν_{C=O} карбоксильных групп поликислот в комплексах с ПВП (1730 см⁻¹) смещена в высокочастотную область по

¹ Образцы ПВП молекулярных масс 1900 и 11 000 были любезно предоставлены Ю. Э. Киршем.

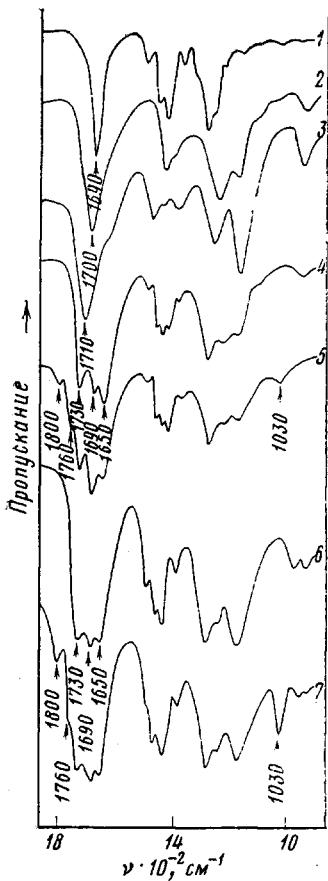


Рис. 1

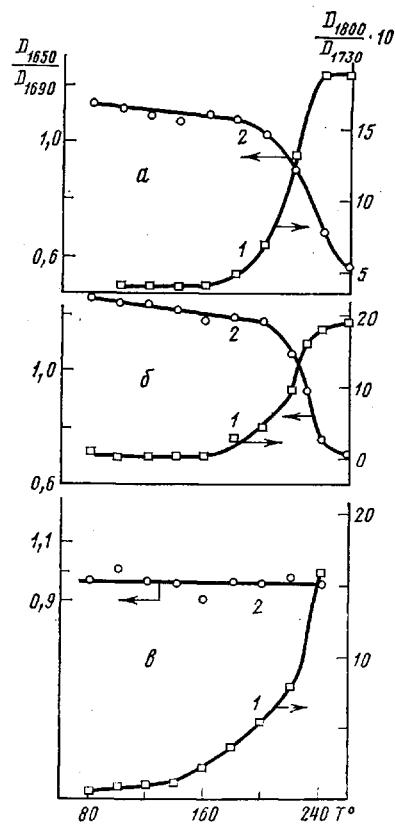


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ПВП (1), ПАК (2), ПМК (3), поликомплексов (ПАК·ПВП) (4, 5) и (ПМК·ПВП) (6, 7) при 80 (4, 6) и 240° (5, 7).

Рис. 2. Температурные зависимости глубины протекания реакции дегидроциклизации (1) и степени связанности групп С=О ПВП водородными связями с поликислотами (2) в поликомплексах ПВП с ПАК (а, б) и с ПМК (в). Молекулярные массы ПВП 1900 (а) и 11 000 (б, в)

сравнению с ее положением в свободных ПМК (1710 см^{-1}) и ПАК (1700 см^{-1}). В этой же области характерно наличие двух максимумов поглощения, относящихся к карбонильной группе ПВП: при 1690 и 1650 см^{-1} , первый из которых соответствует полосе поглощения в свободном ПВП, а второй следует отнести к колебаниям группы С=О ПВП, связанной водородной связью с поликислотой. Наблюдаемая картина, таким образом, позволяет сделать вывод о существовании водородных связей между поликислотами и ПВП в их поликомплексах.

При повышении температуры в спектрах поликислот и их поликомплексов с ПВП появляются полосы поглощения при 1800 , 1760 и 1030 см^{-1} (рис. 1, спектры 5, 7), относящиеся к колебаниям циклических ангидридных групп [4]. Если качественно характеризовать скорость реакции дегидроциклизации температурой T_a , при которой за 20 мин появляются полосы поглощения ангидридных групп, можно заключить, что в поликомплексах (ПАК·ПВП) ($T_a=170-180^\circ$) и (ПМК·ПВП) ($T_a=180-200^\circ$) реакции протекают медленнее, чем в свободных ПАК ($T_a=150^\circ$) и ПМК ($T_a=160^\circ$). Эффект замедления дегидроциклизации поликислот следует, вероятно, связать с понижением внутримолекулярной подвижности участков цепей компонентов поликомплекса в петлях по сравнению с подвижностью свободных цепей.

На рис. 2 представлены температурные зависимости глубины протекания реакции дегидроциклизации (характеризуемой отношением оптических плотностей D_{1800}/D_{1730}) и степени связанности функциональных групп ПВП с поликислотами (характеризуемой величиной D_{1650}/D_{1690}). Видно, что дегидроциклизация ПАК в комплексе (ПАК·ПВП) сопровождается уменьшением величины D_{1650}/D_{1690} , т. е. частичным распадом межмолекулярных водородных связей. В то же время при дегидроциклизации ПМК распада водородных связей между ПМК и ПВП не происходит (рис. 2, в). Распад поликомплекса (ПАК·ПВП) при нагревании может быть связан с обратимостью комплексообразования и с действием возникающих при дегидроциклизации напряжений. Отсутствие данного эффекта в системе ПМК – ПВП означает, что этот поликомплекс в блочном состоянии устойчивее, чем поликомплекс (ПАК·ПВП). В водных растворах разница в устойчивости данных поликомплексов была показана в работе [5], причем ее объясняли большей стабилизацией поликомплекса (ПМК·ПВП) за счет гидрофобных взаимодействий.

Как видно из рис. 2, а, б, устойчивость поликомплексов (ПАК·ПВП) не меняется при изменении молекулярной массы ПВП от 1900 до 11 000. Эти данные, очевидно, свидетельствуют об устойчивости поликомплекса ПАК с ПВП молекулярной массы 1900 в блочном состоянии, хотя в разбавленных растворах этот поликомплекс неустойчив и существует в равновесии со свободными компонентами [5]. Представляет интерес сравнить эти данные с результатами изучения реакции дегидроциклизации в ПМК, протекающей в поликомплексах этого полимера с полиэтиленгликолями различных ММ. Как было показано в работе [1], в композициях с высокомолекулярными полиэтиленгликолями скорость дегидроциклизации не зависит от ММ полиэтиленгликоля, тогда как в композициях с низкомолекулярными полиэтиленгликолями эта реакция заметно ускоряется и протекает с заметными скоростями при температурах на 50° ниже, чем в свободной ПМК. Последнее связано, по-видимому, с распадом комплексов при повышении температуры и пластифицирующим действием свободного низкомолекулярного полиэтиленгликоля на матрицу ПМК.

Таким образом, общая особенность реакции дегидроциклизации в поликомплексах поликарбоновых кислот с полиэтиленгликолем, полиакриламидом и ПВП – протекание в петлях поликомплекса. Скорость этой реакции, как правило, в поликомплексах ниже, чем в свободных поликислотах, по упомянутым выше причинам. Лишь в тех случаях, когда при нагревании поликомплекс распадается, из-за пластифицирующего действия второго полиморфного компонента, эта реакция может ускоряться. В зависимости от температурной устойчивости поликомплекса дегидроциклизация участков цепей поликислот в петлях может сопровождаться распадом поликомплекса и появлением новых несвязанных участков, в которых возможно дальнейшее развитие реакции, либо, если поликомплекс устойчив и не распадается при нагревании, течение реакции дегидроциклизации возможно только в петлях, существовавших в исходном поликомплексе.

Макромолекулы дегидроциклизованных подобным способом поликарбоновых кислот должны, по-видимому, иметь блочную структуру, в которой ангидридизованные участки чередуются с участками поликислоты.

Авторы благодарят В. А. Кабанова за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Литманович А. А., Казарин Л. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 681.
- Katchalsky A., Eisenberg H. J. Polymer Sci., 1951, v. 6, № 2, p. 145.
- Boyer-Kawenoki F. Compt. rend. C, 1966, v. 263, p. 278.
- Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
- Литманович А. А., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М., Кирш Ю. Э., Паписов И. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 236.

Московский автомобильно-дорожный
институт

Поступила в редакцию
27.I.1982