

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A)XXVII

1985

№ 8

УДК 541(64+183.12):539.199

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ТЕРПОЛИМЕРОВ 2-ТРИХЛОРМЕТИЛ-4-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАНА, N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Круглова В. А., Анненков В. В., Калабина А. В.

Проведено исследование полиэлектролитных свойств тройных сополимеров 2-трихлорметил-4-метилен-1,3-диоксолана, N-винилпирролидона и акриловых кислот с помощью метода потенциометрического титрования. Установлено, что существование компактной конформации макромолекул терполимеров в водно-этанольных растворах при низких степенях ионизации обусловлено совместным действием двух факторов: внутримолекулярных водородных связей и гидрофобных взаимодействий CH_3 -групп.

Сополимеры 2-трихлорметил-4-метилен-1,3-диоксолана (TXMD) и виниловых мономеров являются биологически активными веществами. В частности, тройные сополимеры TXMD, N-винилпирролидона (ВП) и метакриловой кислоты (МАК) обладают ярко выраженной противосиликонической активностью [1]. Наличие в сополимерах ионогенных карбоксильных и различных гидрофильных и гидрофобных групп вызывает интерес к изучению свойств их растворов. Оно полезно для установления связи между строением сополимеров и их биологической активностью. В данной работе изучены полиэлектролитные свойства терполимеров TXMD – ВП – акриловые кислоты методом потенциометрического титрования.

Синтез и очистку сополимеров проводили аналогично методикам, описанным в работах [1, 2]. Состав терполимеров рассчитывали по данным элементного и функционального анализов. Потенциометрическое титрование 0,1% водно-этанольных (4 : 1) растворов сополимеров раствором NaOH (0,1 моль/л) проводили на потенциометре pH 340 в термостатированной ячейке. В отдельных случаях, при плохой растворимости сополимеров в водно-этанольных смесях для титрования использовали растворы сополимеров, нейтрализованные NaOH, а в качестве титранта применяли раствор HCl (0,1 моль/л). ИК-спектры сополимеров снимали на спектрометре UR-20.

Параметры микроструктуры терполимеров TXMD – ВП – МАК ($M_1 - M_2 - M_3$) *

Состав исходной смеси, мол. доли			Средняя длина последовательностей из однотипных звеньев			Параметр блочности R
M_1	M_2	M_3	\bar{l}_1	\bar{l}_2	\bar{l}_3	
0,20	0,20	0,60	1	1	6	38
0,25	0,25	0,50	1	1	5	47
0,20	0,40	0,40	1	1	4	54
0,33	0,33	0,33	1	1	3	63
0,40	0,30	0,30	1	1	2–3	68
0,50	0,25	0,25	1	1	2	73

* При расчете использованы значения констант сополимеризации, найденные ранее [2, 8, 9].

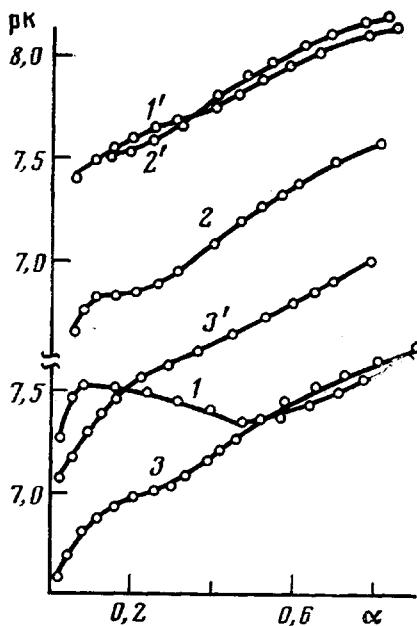


Рис. 1

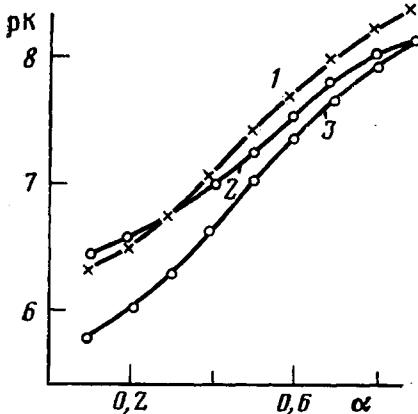


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов сополимеров ТХМД – ВП – МАК. Состав сополимеров, мол. доли: 1, 1' – 0,06–0,21–0,73; 2, 2' – 0,09–0,14–0,77; 3, 3' – 0,07–0,36–0,57. Температура 20 (1–3) и 60° (1'–3')

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования растворов сополимеров ТХМД – ВА – МАК при 20°. Состав сополимеров, мол. доли: 1 – 0,15–0,27–0,58; 2 – 0,2 – 0,24–0,48; 3 – 0,09–0,15–0,76

Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования растворов сополимеров ТХМД – ВП – АК. Состав сополимеров, мол. доли: 1, 1' – 0,18–0,49–0,33; 2, 2' – 0,05–0,58–0,37; 3, 3' – 0,08–0,50–0,42. Температура 20 (1–3), 60° (1'–3')

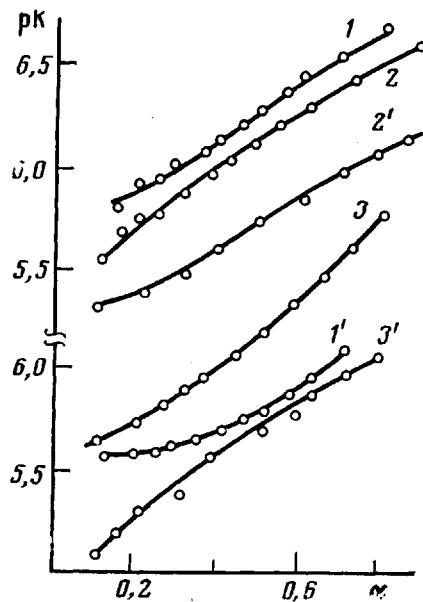
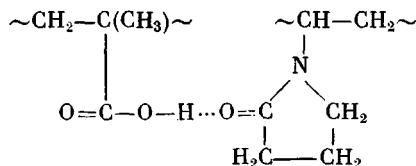


Рис. 3

Экспериментальные данные для сополимеров ТХМД – ВП – МАК представлены на рис. 1 в форме зависимостей pK от степени ионизации α . Кривые при 20° имеют пологий участок, отвечающий, вероятно, конформационному переходу макромолекул (хорошо известному для полиметакриловой кислоты и ее сополимеров в растворах) от компактной конформации, стабилизированной гидрофобными взаимодействиями CH_3 -групп и устойчивой при низких степенях ионизации, к развернутой при высоких значениях α [3]. Подобный конформационный переход макромолекул ранее обнаружен при изучении поведения бинарных сополимеров ВП – МАК в растворе [4]. Однако в работе [5] конформационный переход не обнаружен для аналогичных сополимеров, содержащих более 0,15 мол. долей ВП, причем невозможность существования компактной конформации при малых α авторы связывают с отсутствием необходимой для ее стабилизации последовательности звеньев МАК, которая должна включать не менее 30 звеньев [6]. Данные работы [5] не позволяют однозначно говорить об отсутствии конформационного перехода в сополимерах ВП – МАК при содержании ВП более 0,15 мол. долей, так как соответствующие кривые зависимости pK от α не имеют начального участка роста pK .

Для оценки характера внутримолекулярного распределения звеньев в макромолекулах тройных сополимеров ТХМД – ВП – МАК были рассчитаны известными приемами [7] средние длины последовательностей из однотипных звеньев для начальных степеней превращения. Как видно из таблицы, при всех исходных соотношениях мономеров макромолекулы терполимеров состоят из коротких блоков (2–6 звеньев) МАК, разделенных единичными звеньями ВП и ТХМД.

Существование компактной конформации макромолекул терполимеров ТХМД – ВП – МАК в растворе при низких α , несмотря на малую длину последовательностей МАК, может быть связано с совместным действием внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий и водородных связей между звеньями ВП и МАК типа



Водородные связи между карбоксильной и амидной группами проявляются в ИК-спектрах сополимеров, приводя к расщеплению общей полосы поглощения карбонильной группы амида и кислоты при 1700 см^{-1} и сдвигу полосы амида в более длинноволновую область спектра по сравнению с поливинилпирролидоном. Аналогичные явления отмечались ранее [10] для полимер-полимерных комплексов поливинилпирролидона и полиметакриловой кислоты.

Наличие подобных связей межмолекулярного характера обусловливает, вероятно, нерастворимость в воде синтезированных терполимеров и бинарных сополимеров ВП – МАК (акриловая кислота) [5, 11].

Для подтверждения выдвинутого предположения о роли внутримолекулярных водородных связей в стабилизации компактной структуры макромолекул проведено потенциометрическое титрование терполимеров ТХМД – МАК – винилацетат (ВА), в которых звенья МАК с гидрофобными CH_3 -группами разбавлены звеньями ионогенных мономеров ТХМД и ВА, не способных к образованию водородных связей [12]. Как видно из рис. 2, конформационный переход в этих терполимерах не наблюдается, что свидетельствует о значительном вкладе водородных связей в стабилизацию компактной структуры макромолекул сополимеров ТХМД – ВП – МАК.

В то же время конформационный переход макромолекул не наблюдался и при исследовании сополимеров ТХМД – ВП – АК, не содержащих гидрофобных метильных групп, но способных к образованию водородных связей (рис. 3).

Изучение характера температурной зависимости кривых потенциометрического титрования показало, что в случае терполимеров ТХМД – ВП – МАК при повышении температуры от 20 до 60° происходит сдвиг кривых в область больших рК (меньшей кислотности карбоксильных групп). Это, по-видимому, связано с усилением эндотермических гидрофобных взаимодействий, приводящим к большей компактизации макромолекул, которая может иметь место даже при высоких α [13]. Для сополимеров ТХМД – ВП – АК с увеличением температуры происходит повышение кислотности, связанное, вероятно, с разрушением водородных связей.

Таким образом, существование компактной конформации макромолекул терполимеров ТХМД – ВП – МАК в водно-этанольных растворах при низких степенях ионизации связано с совместным действием двух факторов: внутримолекулярных водородных связей и гидрофобных взаимодействий CH_3 -групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тизенберг Г. М., Мирскова А. Н., Воронков М. Г., Круглова В. А., Антонович А. А. Хим.-фармацевт. журн., 1982, № 9, с. 1077.
2. Круглова В. А., Скобеева Н. И., Антонович А. А., Добринина Л. М., Калабина А. В., Мирскова А. Н. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим. Деп. № 744 XII-Д81.— Опубл. в Библ. указат. ВИНТИ «Депонир. рукописи», 1981, № 10.
3. Nagazawa M., Muraso T., Kendo K. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 11, p. 4005.
4. Нургалиева Ф. Ф., Сагдиева З. Г., Ташимухамедов С. А. Узб. хим. журн., 1980, № 2, с. 50.
5. Ponrathoam S., Roa S. P., Kapur S. L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 8, p. 2183.
6. Anufrieva E. V., Birshtein T. M., Nekrasova T. N., Ptitsyn O. B., Sheveleva T. V. J. Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3519.
7. Зильberman Е. Н. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 33.
8. Антонович А. А., Петренко О. А., Круглова В. А., Скобеева Н. И., Мирскова А. Н., Калабина А. В. В кн.: Водорастворимые полимеры и их применение. Тез. кратких сообщений I конф. Иркутск, 1979, с. 46.
9. Chapiro H., Trung Le Doan. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 11, p. 1403.
10. Фролова В. А., Бимендина Л. А., Бектуров Е. А. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1979, № 2, с. 65.
11. Uelzman H. J. Polymer Sci., 1958, v. 33, p. 377.
12. Scheltens B. J. R., Bysterbosch B. H. J. Polymer Sci. Polymer Phys., Ed., 1979, v. 17, № 10, p. 1771.
13. Танчук Ю. В., Поп Г. С. Укр. хим. журн., 1975, № 8, с. 833.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
19.XII.1983

POLYELECTROLYTE PROPERTIES AND CONFORMATION OF MACROMOLECULES OF TERPOLYMERS OF 2-TRICHLOROMETHYL-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE, N-VINYLPYRROLIDONE AND ACRYLIC ACIDS

Kruglova V. A., Annenkov V. V., Kalabina A. V.

Summary

Polyelectrolyte properties of terpolymers of 2-trichloromethyl-4-methylene-1,3-dioxolane, N-vinylpyrrolidone and acrylic acids have been studied by potentiometric titration method. The existence of compact conformation of terpolymer macromolecules in aqueous-ethanol solutions at low degrees of ionization was shown to be a result of simultaneous action of two factors: intramolecular hydrogen bonds and hydrophobic interactions of CH_3 groups.