

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейдзон А. С., Шибаев В. П., Бойко Н. И. // Тез. докл. обл. науч. конф. «Химия жидких кристаллов. Применение в хроматографии». Куйбышев, 1987. С. 9.
2. Criegee R., Hoger E., Huber G., Kruck P., Marctscheffel F., Schlenberger H. // Ann. 1956. В. 599. № 2. С. 81.
3. Билибин А. Б., Тельковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
4. Зуев В. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.
5. Чилая Г. С. Физические свойства и применение жидких кристаллов с индуцированной спиральной структурой. Тбилиси, 1985. 87 с.
6. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов. М., 1982. С. 136.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13.VI.1988

УДК 541.64:543.422.(23+4)

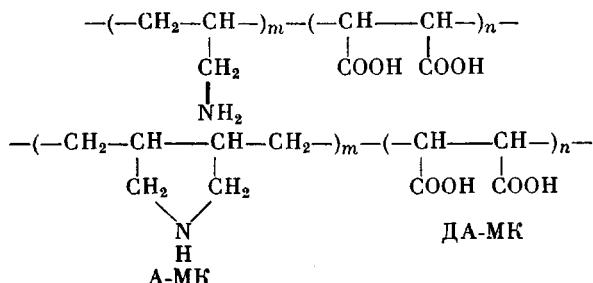
ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛАМИНОВ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ ЯМР ¹³C, КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Кудайбергенов С. Е., Сигитов В. Б., Бектуров Е. А.,
Кетц И., Филипп Б.

Известно [1–5], что амфотерные сополимеры способны в широких пределах изменять гидродинамические размеры, конформационные и молекулярные параметры. В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния природы входящих в их состав функциональных групп и pH среды на физико-химическое поведение растворов полиамфолитов. Использование наряду с традиционными методами исследования полиамфолитов (вискозиметрия, светорассеяние, седиментация и др.) современных спектроскопических методов может дать ценную информацию о состоянии амфотерных макромолекул в растворе.

В настоящей работе методами ЯМР ¹³C, комбинационного рассеяния (КР) и ИК-спектроскопии изучены новые полиамфолиты на основе первичного, вторичного, третичного и четвертичного аллиламинов и малеиновой кислоты в водном растворе.

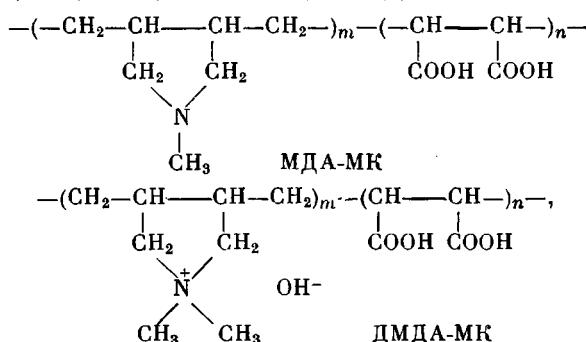
Исследовали сополимеры малеиновой кислоты (МК) с аллиламином (А-МК), диаллиламином (ДА-МК), N-метилдиаллиламином (МДА-МК) и N,N-диметилдиаллиламмонием (ДМДА-МК).



Спектры ЯМР ^{13}C водных растворов полиамфолитов при различных значениях pH

Группа в по-лиамфолите	Величина δ , м.д.				
	А-МК *	ДА-МК **	МДА-МК ***	ДМДА-МК	ПДМДАХ [7]
—COOH	180,6/181,6 179,7/180,9	181,9/184,7 181,5/184,1 —/183,4	177,9/180,9/183,5 —/180,5/182,9	177,9/181,3/183,1 —/180,3/182,4	— — —
	— 177,9/178,3 177,2/177,8	— —	— —	— —	— —
	—	67,7/67,6 —/65,0	67,0/67,6/ —	71,1/71,3/71,5 —/67,6/67,3	71,2
	—	—	60,6/60,3/60,4	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \times^+ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	— —	— —	— —	54,3/54,6/54,9 55,9/55,8/56,3	53,4 55,1
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}(\text{МК}) \\ \\ 49,8/50,7 \end{array}$	54,3/55,4 — 49,8/50,7	—/54,1 —/52,9 49,8/50,9	47,7/50,3/63,1 —/—/52,4 —	47,9/51,4/53,2 —/—/52,0 —	— — —
$\begin{array}{c} > \text{CH}(2,5) \\ \\ 42,9/43,6 \\ —/41,9 \end{array}$	45,5/45,8 — 42,9/43,6 —/41,9	40,8/43,2 — — —	44,2/43,8/43,4 43,4/42,4/ —/—/41,3 39,7/40,1/39,8 38,9/40,1/39,8 37,8/—/—	39,5/39,9/40,5 37,7/38,4/38,8 — — — —	39,6 — — —
	36,6/ 33,5/35,5 31,3/31,3 — —	—/ 31,3/31,4 — —	28,7/31,3/31,3 —/29,5/30,6 —/28,8/—	31,3/31,0/31,4 29,7/30,3/27,5 26,8/29,5/ —/28,8/—	— — — —
$\begin{array}{c} >\text{CH}_2(1,6) \\ \\ 31,3/31,3 \end{array}$	—	—	—	—	—

* Значения pH 4,4/10,5; ** 4,5/13,5; *** 0,5/3,7/10,2; **** 1,0/4,1/13,7.



где $m=n=50$ мол. %.

Синтез сополимеров аллиламинов с малеиновой кислотой проводили радикальной сополимеризацией эквимольных количеств малеинового ангидрида и соответствующего аллиламина с последующим гидролизом малеинового ангидрида до малеиновой кислоты. Из литературы известно [6], что малеиновый ангидрид довольно легко сополимеризуется с различными сомономерами, причем доля малеинового ангидрида в составе сополимера не может превышать 50 мол. %, а образующиеся сополимеры имеют строго чередующееся строение. На этом основании можно предположить, что для синтезированных полиамфолитов наиболее вероятно образование чередующейся структуры. Отсутствие в спектрах ЯМР ^{13}C сигналов углеродов групп $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (125,2 и 129,7 м. д.) свидетельствует о полном протекании реакции сополимеризации. ММ образцов, определенные осмометрическим методом, составляют $<1 \cdot 10^4$. Состав сополимеров находили элементным анализом и потенциометрическим титрованием. Спектры ЯМР ^{13}C 8–10%-ных водных растворов полиамфолитов зарегистрировали на

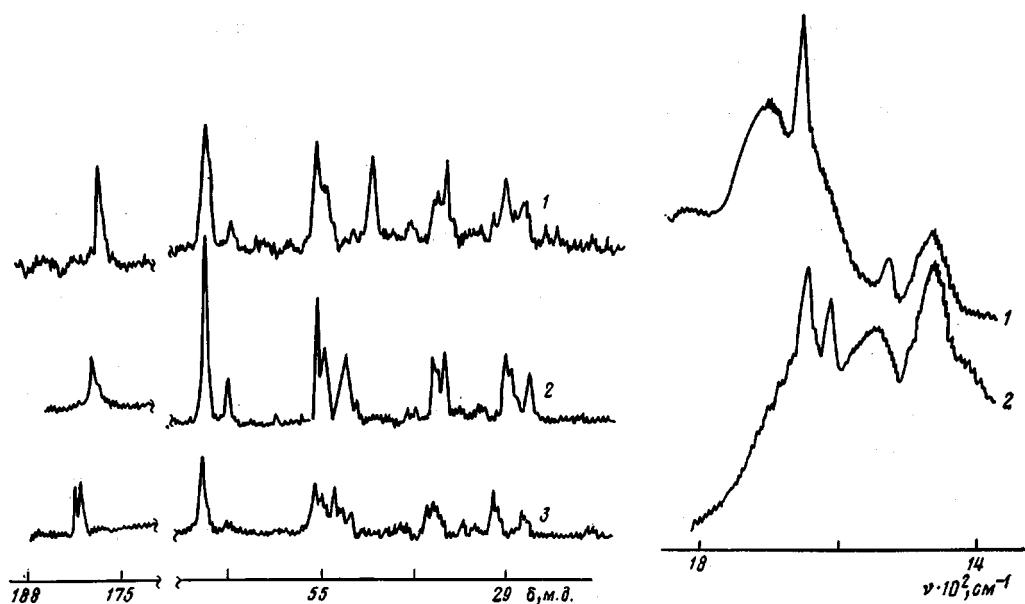


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C растворов ДМДА-МК при рН 1,0 (1), 4,1 (2) и 13,7 (3)

Рис. 2. КР-спектры растворов ДМДА-МК при рН 1,0 (1) и 4,1 (2)

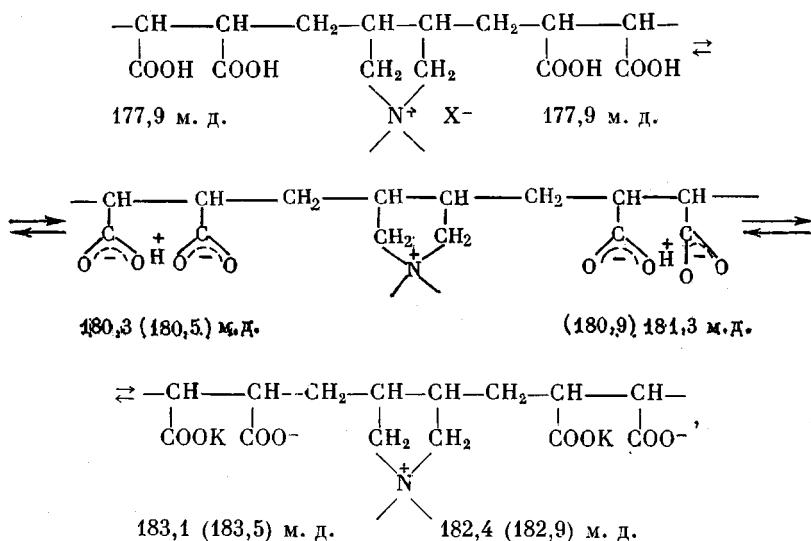
спектрометре ядерного магнитного резонанса WP-80 (фирма «Брукер», ФРГ) при частоте 20,155 МГц и 308 К. Количество сканирований 2000–9000. Хим. сдвиг сигналов отсчитывали относительно внешнего стандарта – тетраметилсилина. Спектры КР 8–10%-ных водных растворов полиамфолитов записывали на лазерном раман-спектрофотометре «Ramanor HG-2S» (Франция) при комнатной температуре. Использовали линию аргонового лазера с $\lambda=5145$ Å. Мощность излучения составляла 200 мВт. ИК-спектры образцов записывали на спектрометре UR-20 (ГДР) в таблетках с KCl. рН растворов создавали путем добавления KOH или HCl и измеряли с помощью рН-метра ОР-211/1 (Венгрия).

На рис. 1 показаны спектры ЯМР ^{13}C сополимера ДМДА-МК при различных значениях рН среды. В кислой области сигналы ядер углеродов карбоксильных групп появляются при $\delta=177,9$ м.д. Вблизи изоэлектрической точки (ИЭТ) и в щелочной среде пики COOH-групп расщепляются и сдвигаются в область высокого поля. Изменение хим. сдвигов в зависимости от рН среды прослеживается также для атомов углерода, близлежащих к ионогенным группам сополимеров. Так, CH-группы малеиновой кислоты при переходе полиамфолитов из кислой области в щелочную претерпевают хим. сдвиг в сторону высокого поля. Аналогичные изменения характерны и для углеродов пятичленных циклических фрагментов CH (2, 5) и CH_2 (3, 4) (таблица). Сложность спектров ЯМР ^{13}C полиамфолитов, по-видимому, связана с наличием не только *цикло-*, но и *транс*-конфигураций пятичленного кольца аллиламинов, причем сигналы углеродов кольца в полиамфолитах совпадают с литературными для полиаллиламинов [7].

Наличие одного сигнала при $\delta=177,9$ м. д., очевидно, связано с подавлением ионизации карбоксильных групп МК в сильноциклой области. Расщепление и одновременный сдвиг сигналов углеродных ядер карбоксильных групп вблизи ИЭТ и в щелочной области связаны с ионизацией COOH-групп. Вероятно, что при $\text{pH} > 10$ одна из карбоксильных групп переходит в солевую форму $-\text{COO}^+ \text{K}^-$, а другая вступает в электростатическое взаимодействие с положительно заряженным атомом азота пятичленного цикла с образованием цвиттер-ионов $-\text{COO}^+-\text{N}-$. Поскольку в

ИЭТ полиамфолитов значительная часть кислотных и основных звеньев находится в форме биполярного иона, обеспечивая водорастворимость в указанной точке, можно предположить, что пики СООН-групп, расположенные в области $\delta=180,9$ м.д. в МДА-МК и $\delta=181,3$ м.д. в ДМДА-МК, отвечают карбоксилат-ионам, вступившим в электростатическое взаимодействие с положительно заряженными атомами азота.

Учитывая также, что в сополимерах МК одна из карбоксильных групп проявляет слабокислотный характер ($pK_a 10-11$), аналогично работе [8] можно полагать, что появление второго пика в ИЭТ полиамфолитов при $\delta=180,5$ м.д. (МДА-МК) и $\delta=180,3$ м.д. (ДМДА-МК) обусловлено образованием внутренней симметричной водородной связи типа $-\text{COO}-\text{H}^+-\text{OOC}-$. На основании этих результатов можно предположить, что в зависимости от pH среды макромолекулы полиамфолитов МДА-МК и ДМДА-МК могут находиться в равновесных состояниях



где $X^- = \text{Cl}^-$.

На рис. 2 показаны КР-спектры сополимера ДМДА-МК при различных значениях pH среды. Изменение суммарного заряда макромолекулы отражается на валентных колебаниях групп $\text{C}=\text{O}$ и ионов $-\text{COO}^-$. При pH 1,0 в КР-спектре наблюдается полоса карбонильной группы ($\nu=1710 \text{ см}^{-1}$), которая исчезает в ИЭТ полиамфолита (pH 4,1). В то же время в ИЭТ появляются новые пики при $\nu=1545$ и 1600 см^{-1} . Полосы при 1545 см^{-1} можно отнести к колебаниям карбоксилат-ионов, находящихся в цвиттер-ионном состоянии, а полосу при 1600 см^{-1} — к колебаниям карбоксильных групп, вступивших во внутреннюю симметричную водородную связь [9].

Известно [1], что наличие или отсутствие растворимости полиамфолитов в воде в ИЭТ зависит от концентрации цвиттер-ионов. Полиамфолиты А-МК и ДА-МК в ИЭТ дают широкую область нерастворимости (pH 2,0–4,2). Это связано с тем, что указанные полимеры в ИЭТ преимущественно не заряжены и находятся в молекулярном состоянии. Сополимеры МДА-МК и ДМДА-МК в ИЭТ полностью водорастворимы и существуют в форме цвиттер-ионов. Способность полиамфолитов образовывать цвиттер-ионную структуру зависит от основности аминов. В ряду сополимеров А-МК, ДА-МК, МДА-МК и ДМДА-МК валентные колебания групп CH_2 располагаются при 1450, 1450, 1465 и 1475 см^{-1} соответственно. Кроме того, при переходе от первичного амина к четвертичному асимметричные колебания COO^- ионов повышаются от 1580 до 1590 см^{-1} .

Эти результаты свидетельствуют о том, что в ряду первичный, вторичный, третичный и четвертичный амин усиливается перенос протона от

карбоксильной группы МК к атомам азота аминогрупп. Образование внутренней соли типа $-\text{COO}^- - \overset{+}{\text{N}}-$ наиболее эффективно в случае сополимера ДМДА-МК. Это подтверждается тем, что при добавлении в раствор ДМДА-МК в ИЭТ второго полиэлектролитного компонента — поли-*N,N*-диметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДАХ) — конкурента за карбоксильные ионы положение сигналов ионов COO^- МК практически не изменяется. Следовательно, электростатическое взаимодействие между четвертичными атомами азота и карбоксилат-ионами в полiamфолите ДМДА-МК сильнее, чем между ионами COO^- МК сополимера и четвертичными атомами азота ПДМДАХ.

При добавлении в водный раствор сополимера МДА-МК сильного полиэлектролита — ПДМДАХ сигналы карбоксильных групп исходного полiamфолита сдвигаются в сторону высокого поля до $\delta = 181,4$ и $181,8$ м.д. Эти значения расположены между величинами хим. сдвигов ионов COO^- , находящихся в цвиттер-ионном состоянии, в полiamфолитах МДА-МК ($\delta = 180,5$ м.д.) и ДМДА-МК ($\delta = 182,4$ м.д.). Отсюда следует, что между МДА-МК и ПДМДАХ образуется интерполиэлектролитный комплекс вследствие взаимодействия ионов COO^- МК и четвертичными атомами азота ПДМДАХ. Другими словами, четвертичные атомы азота ПДМДАХ успешно конкурируют за ионы COO^- в составе полiamфолита МДА-МК.

Полiamфолиты синтезированы М. Хан (ИПХ АН ГДР).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1964. С. 772.
2. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1969. С. 312.
3. Bekturov E. A., Bakauova Z. Kh. Synthetic Water-Soluble Polymers in Solutions. Basel; Heidelberg; N. Y., 1986. Р. 228.
4. Киппер А. И., Дмитриенко Л. В., Птицин О. В., Согомонянц Ж. С. // Молекуляр. биология. 1970. Т. 4. № 2. С. 175.
5. Кудайбергенов С. Е., Шаяхметов Ш. Ш., Бектурев Е. А., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 1. С. 141.
6. Molyneux Ph. Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behaviour. Boca Raton, 1984. Р. 266.
7. Топчев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Крапивин А. М., Шрейдер В. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 473.
8. Лебедев В. С., Логинова Н. Н., Гавурина Р. К. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 7. С. 1174.
9. Лебедев В. С., Гавурина Р. К. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 8. С. 1353.

Институт химических наук АН КазССР
Институт полимерной химии АН ГДР, Тельтов

Поступила в редакцию
16.VI.1988

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА АКТИВАЦИОННЫЕ МАКРОХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРУШЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

Зайцев М. Г., Стремяков С. А.

Согласно кинетической теории разрушения [1], долговечность полимера под нагрузкой описывается формулой Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right) \quad (1)$$

Первоначально предполагалось, что величины U_0 и τ_0 определяются только элементарным актом разрушения (разрывом цепи), а коэффициент