

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXXI

1989

№ 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.938

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ИОНАМИ МЕДИ И КОБАЛЬТА

Авлянов Ж. К., Ли В. А., Худайбердыев У. С.,
Рашидова С. Ш., Турганов М. М.

Исследование взаимодействия ионов переходных металлов с синтетическими полимерными лигандами имеет большое теоретическое и практическое значение. Так, знание механизма образования и строения полимер-металлических комплексов, способствует пониманию многих биологических процессов, существенно расширяет возможности целенаправленного синтеза физиологически активных соединений, новых ионообменных материалов.

Цель данной работы — модификация поливинилпирролидона (ПВП) путем гидролиза лактамного цикла и изучение связывания гидролизованым полимером (ГПВП) ионов меди и кобальта.

Гидролиз виниллактамов — наиболее простой и удобный способ введения ионогенных функциональных групп в полимерные цепи. Однако в процессе такой модификации ПВП может сшиваться, теряя при этом растворимость [1, 2]. В связи с этим нами проведен поиск условий получения водорастворимых образцов ГПВП.

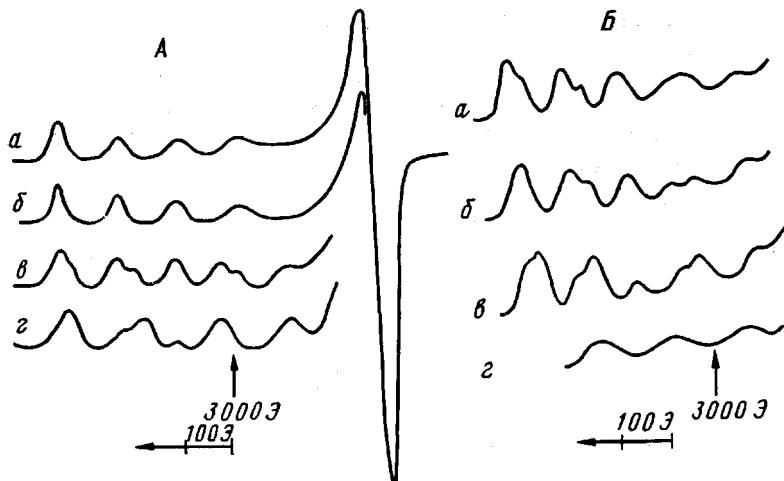
Реакцию гидролиза образцов ПВП проводили в водных растворах при 100°. После этого растворы дialisировали в течение 5–7 сут против дистиллированной воды и центрифугировали 20 мин при 15 000 об/мин; избыток растворителя отгоняли при 10–15 мм рт. ст., раствор высушивали лиофильно.

Эксперименты по светорассеянию проводили на приборе ФПС-3 в растворах абсолютного этилового спирта. Кристаллогидраты нитратов двухвалентных меди и кобальта квалификации х. ч. использовали после перекристаллизации. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «ER-200DSRC-Bruker» при -196°. В качестве растворителя применяли смесь D₂O – метanol в объемном соотношении 1:1. ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы «Beckman» в области 400–4000 см⁻¹ с использованием таблеток из бромистого калия.

Исследование зависимости глубины гидролиза от условий проведения реакции показывает, что можно получать водорастворимые образцы ГПВП с различной степенью раскрытия циклов (таблица).

Выявлены интервалы концентраций полимера и гидролизующего агента, в пределах которых в системе не наблюдается значительного гелеобразования. Причем чем выше ММ исходного ПВП, тем больше доля спицой фракции. По-видимому, это связано с переходом из области кроссковера к режиму разбавленных растворов при уменьшении молекулярной массы ПВП.

На ИК-спектрах ГПВП при больших степенях гидролиза (10 и 14%) появляется слабый пик валентных колебаний карбоксильных групп при 1650 см⁻¹. Однако в образцах с низким содержанием карбоксильных



Спектры ЭПР комплексов ГПВП – Cu^{2+} . А – $\alpha=0$ (а); 0,2 (б); 0,4 (в) и 0,5 (г); мольное соотношение $\text{COOH} : \text{Cu}^{2+} = 10$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Б – мольное соотношение $\text{COOH} : \text{Cu}^{2+} = 1,4$ (а); 2,8 (б); 5,2 (в) и 22 (г); $\alpha=1$; $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Условия получения водорастворимых образцов ГПВП

$M_{\text{ПВП}}$	Концентрация ПВП, г/дл	Гидролизующий агент (концентрация, моль/л)	Время реакции, ч	Степень * гидролиза, %
12600	2	NaOH (0,7)	18	2,7
		NaOH (1,0)	40	14,0
		Ba(OH) ₂ (1,2)	20	4,4
350000	2	NaOH (1,0)	40	Гель
350000	1	H ₂ SO ₄ (0,1)	1	1,0
350000		H ₂ SO ₄ (1,1)	10	2,2
350000		H ₂ SO ₄ (4,0)	30	3,3
350000		HCl (6,0)	40	10,0

* Определена титрованием аминокислотных групп раствором щелочи в среде этилового спирта.

групп (степень гидролиза до 5%) обнаружить этот пик не удается. Вероятно, он сливаются с более мощным пиком валентных колебаний карбонильной группы при 1670 см^{-1} .

Исследование молекулярно-массовых характеристик исходного и гидролизованного ПВП методом светорассеяния показывает, что в процессе гидролиза увеличивается ММ полимера. Так, за 40 ч кислотного гидролиза она возросла от 350 000 до 600 000, что, возможно, объясняется амидированием и переамидированием. При введении ионов кобальта в раствор ГПВП уменьшаются размеры клубков макромолекулы (соотношение (вес. ч.) полимер : кобальт = 50 : 1 и 100 : 1). Следовательно, ионы кобальта в спиртовом растворе связываются более чем с одной аминокислотной группировкой ГПВП, что и ведет к ее компактизации.

Известно, что информацию о строении координационной сферы иона металла в полимерном комплексе можно получать методом ЭПР-спектрометрии [3–5]. При комплексообразовании ГПВП с ионами меди во всех спектрах наблюдаются изменения в области g_{\parallel} и отсутствие дополнительной сверхтонкой структуры в области g_{\perp} . Следовательно, полимер взаимодействует с ионами меди по карбоксильным группам аминокислотных остатков без вовлечения аминогрупп [6]. Вероятно, это связано со стери-

ческими и конформационными затруднениями при образовании семичленного цикла. На рисунке, А представлены спектры ЭПР комплексов меди с ГПВП при различных степенях нейтрализации α макролиганда. Видно, что с увеличением степени нейтрализации макролиганда в области g_{\parallel} на фоне пиков аквамеди ($g_{\parallel}=2,410$; $A_{\parallel}=120$ Гц) появляется новый пик, который соответствует комплексу состава $(\text{CuCOO})^+$ ($g_{\parallel}=2,360$; $A_{\parallel}=-146$ Гц). Интересно отметить, что при $\alpha=0$ и больших соотношениях $\text{COOH} : \text{Cu}$ в спектрах ЭПР присутствуют только полосы, соответствующие аквамеди. В случае же с γ -аминомасляной кислотой при $\alpha=0$ образуются комплексы типа $(\text{CuCOO})^+$. Это, по-видимому, объясняется изменением кислотно-основных свойств аминокислотных остатков при связывании их с полимерной цепочкой.

Однако, если взять полностью ионизированный полилиганд, однокоординатный комплекс образуется уже при соотношении $\text{COOH} : \text{Cu}=1$ и его количество увеличивается с ростом концентрации полимера (рисунок, Б). При дальнейшем же увеличении концентрации ионизированного полимера в спектрах появляются полосы, соответствующие комплексу типа $\text{Cu}(\text{COO})_2$ ($g_{\parallel}=2,240$; $A_{\parallel}=180$ Гц).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., 1970. С. 450.
2. Conix A., Smets C. // J. Polymer Sci. 1955. V. 15. P. 221.
3. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 29.
4. Кабанов Н. М., Кожевникова Н. А., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1891.
5. Скурлатов Ю. И., Кокорин А. И., Травин С. О., Кирш Ю. Э., Пурмаль А. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1874.
6. Семенов А. Д., Залетов В. Г., Семенова И. М. // Теорет. и эксперим. химия. 1969. Т. 5. № 4. С. 523.

Институт химии и физики полимеров
АН УзССР

Поступила в редакцию
13.IV.1988

УДК 541.64 : 539.3

ТЕРМОФЛУКТАЦИОННОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Кусов А. А.

Известно [1], что области умеренных напряжений σ температурно-временная зависимость прочности эластомеров или долговечность τ подчиняется степенному закону вида

$$\tau = c\sigma^{-b} \exp U_0/kT, \quad (1)$$

где c , $b \approx 2-4$ – константы; U_0 – константа, близкая к энергии активации разрыва связи; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Это уравнение, получившее название уравнения Бартенева – Брюхановой, существенно отличается от уравнения Журкова для твердых полимеров

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \right], \quad (2)$$

где $\tau_0 \sim 10^{-12}-10^{-13}$ с – величина, близкая к периоду атомных колебаний; τ – активационный объем, зависящий от состава исследуемого полимера [2].