

«Литиевая» структура полученных полимеров и экстремальный характер изменения микроструктуры с изменением состава инициатора свидетельствуют об участии в процессе полимеризации LiMg-органических комплексов, стереоспецифичность которых зависит от отношения Li : Mg.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hsieh H. L., Wang J. W. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 299.
2. Пат. 4174431 США. 1979.
3. Пат. 4225690 США. 1980.
4. Пат. 4591624 США. 1986.
5. Glaze W. H., Selman C. M. // J. Organomet. Chem. 1966. V. 5. № 5. P. 478.
6. Tanaka Y., Takeuchi Y., Kobayashi M., Tadokoro H. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 1. P. 43.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
08.12.89

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. Ю. Р. Колесник, О. В. Черваков, И. В. Коваль,  
П. А. Бондаренко, А. П. Греков

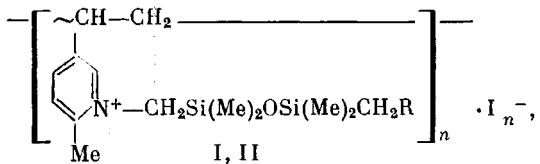
#### ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЕВЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

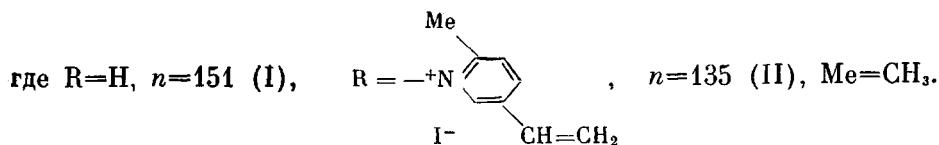
Методом капиллярной вискозиметрии оценено соотношение сил электростатического и гидрофобного взаимодействий в растворах поли-1-метиленпентаметилдисилокси-2-метил-5-винилпиридинийиодида и поли-1,3-бис-(1-метилен-2-метил-5 - винилпиридинийиодид)тетраметилдисилоксана. Сопоставлены гидродинамические свойства указанных полиэлектролитов и их карбофункциональных аналогов.

Катионные водорастворимые полиэлектролиты находят применение в качестве комплексонов, катализаторов, пролонгаторов действия лекарственных препаратов и т. д. [1]. Их специфические свойства во многом определяются конформационным состоянием макромолекул в растворе и гидродинамическими показателями, которые в свою очередь зависят от соотношения сил электростатического и неэлектростатического взаимодействий [2].

В литературе имеются отдельные работы по синтезу водорастворимых кремнийорганических ионогенных полимеров [3–5] и практически отсутствуют сведения о поведении их в растворах. Развитие исследований свойств водорастворимых ионогенных органосилоксанов представляет несомненный интерес благодаря проявлению ими полезных качеств, и в первую очередь физиологической активности [3].

Цель настоящей работы — изучение гидродинамических свойств растворов кремнийорганических полимеров I и II, содержащих боковые блоки с выраженной гидрофобностью: пентаметилдисилоксановый (I) и тетраметилдисилоксановый (II), причем последний заключен между двумя гидрофильными пиридиниевыми группами:





Исследование вязкости растворов полимеров I и II проводили на вискозиметре ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,54 мм, после установления температурного равновесия. Ионную силу растворов изменяли введением KCl, обменным процессом пренебрегали, учитывая несравненно большее средство иодид-ионов к поликатиону [6]. Расчет параметров осуществляли методом наименьших квадратов с применением коэффициента Фишера.

Поли-1-метиленпентаметилдисилокси-2 - метил - 5 - винилпиридиний-иодид (I) и поли-1,3-бис-1-метилен-2-метил-5-винилпиридинийиодид)тетраметилдисилоксан (II) синтезировали по ранее разработанной методике [5] с выходом 96–97 %. Степень полимеризации рассчитывали на основании значений ММ, найденных с применением метода скоростной седиментации на ультрацентрифуге МОМ-3180. УФ-спектры снимали в водном растворе на спектрографе «Specord M-40».

Сочетание в структуре полимеров I и II гидрофильно-гидрофобных блоков создает возможность сопоставления изучаемых свойств этих полимеров с известными карбофункциональными 2-метил-5-винилпиридиниевыми полиэлектролитами, например, с поли-1-этил-2-метил-5-винилпиридинийбромидом [1], с синтезированными нами N-органосилоксановыми аналогами, а также сравнение гидрофобности полимеров I и II, отличающихся плотностью ионогенных групп в элементарном звене.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов полимеров I и II приведена на рис. 1. Анализируя ход кривой 2, для полимера I можно выделить два участка: в области концентраций менее 0,01 г-экв/л большой наклон кривой напоминает поведение обычных полиэлектролитов, а в области 0,01–0,05 г-экв/л наклон значительно уменьшается, что свойственно полимылам, и по мнению авторов работы [7], указывает, что силы гидрофобных взаимодействий преобладают над электростатическими в пределах указанных концентраций. Отсутствие подобной закономерности для полимера II, вероятно, обусловлено наличием на концах боковых звеньев ионизирующихся пиридиниевых групп, электростатическое отталкивание которых превосходит гидрофобное взаимодействие.

Линеаризация кривых 1 и 2 в координатах уравнений Фуосса [8] и Юаня-Стивала [9] позволила определить значения характеристических вязкостей для полностью ионизированного  $[\eta]_\phi$  и полностью неионизированного  $[\eta]_c$  состояния макромолекул и рассчитать параметр набухания  $\alpha = -([\eta]_\phi [\eta]_c)^{1/2}$ , отражающий увеличение радиуса клубка в процессе полиэлектролитного набухания.

Из рассмотрения найденных величин коэффициента  $\alpha$  (таблица) следует, что полимер II характеризуется большим разупорядочением гидрофобных звеньев при полиэлектролитном набухании, чем полимер I. О более выраженной гидрофобности полимеров I и II над поли-1-этил-2-метил-

Макромолекулярные параметры полиэлектролитов I и II

Полимер	Растворитель	$[\eta]_\phi$	$[\eta]_c$	$\alpha$	$[\eta]_\infty$ , г-экв/л	$\Phi_\infty$
		г-экв/л	г-экв/л		г-экв/л	
I	Вода	40	1,0	3,4	2,0	0,5
	30%-ный метanol	50	0,2	6,3	—	—
	50%-ный метanol	4,3	2,2	1,2	—	—
	70%-ный метanol	14,3	0,9	2,5	—	—
II	Вода	40	0,5	4,3	0,5	1,0

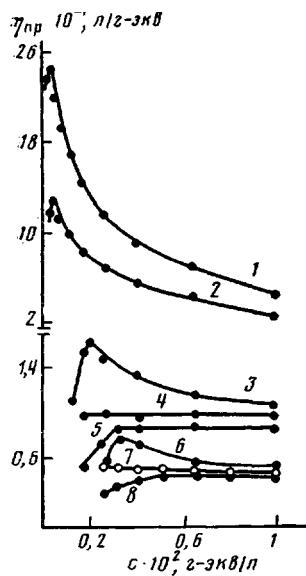


Рис. 1

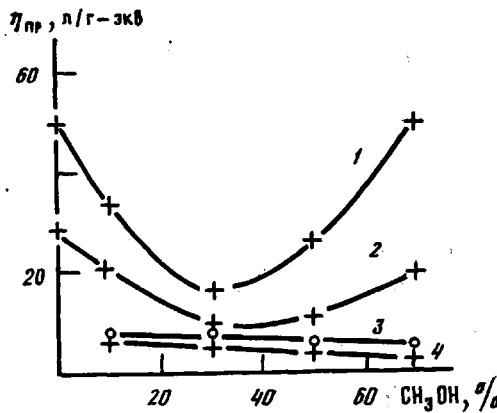


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость  $\eta_{пр}$  полимеров I (1, 6–8) и II (2–5) в воде при ионной силе 0,2 (3, 6), 0,25 (4, 7) и 0,3 г-ион/л (5, 8); 1, 2 – без добавки KCl

Рис. 2. Зависимость  $\eta_{пр}$  полимеров II (1, 4) и I (2, 3) от концентрации метанола в водных растворах (3, 4 – при ионной силе 0,25 г-ион/л)

5-винилпиридинийбромидом свидетельствует отсутствие экстремума на кривых разбавления последнего и невысокое значение параметра набухания [1].

Как и следовало ожидать, введение низкомолекулярного электролита подавляет полиэлектролитное набухание и при ионной силе  $I=0,25$  г-ион/л полимеры проявляют свойства неионогенного вещества. Смещение максимумов кривых 3 и 6 на рис. 1 в область больших концентраций однозначно свидетельствует о возрастании в солевых растворах гидрофобных взаимодействий [10], вызванных подавлением диссоциации противоионов и ухудшением растворителя. Дальнейшее ухудшение растворителя (рис. 1, кривые 5 и 8) за счет повышения концентрации осадителя (KCl) способствует проявлению гидрофобных ассоциативных взаимодействий при более высоких концентрациях. Из анализа зависимости  $\eta_{пр}-I$  с использованием уравнения Фуосса – Штраусса [11] нами получены значения характеристической вязкости  $[\eta]_\infty$  при бесконечной ионной силе. Известно [12], что отношение  $\varphi_\infty = [\eta]_c / [\eta]_\infty$  характеризует изменение объема макромолекулярного клубка вследствие образования гидрофобных связей при бесконечной ионной силе. Из рассчитанных макромолекулярных параметров (таблица) следует, что полимер II значительно более чувствителен к ионной силе растворов, чем I; это хорошо согласуется с плотностью ионогенных групп в элементарных звеньях полимеров.

Известно [1], что понижение диэлектрической проницаемости растворов полиэлектролитов добавлением метанола приводит к уменьшению плотности заряда и свертыванию макромолекул. Исследуемые полимеры удовлетворительно растворяются в метаноле с содержанием воды не менее 30%.

Для свернутых карбоцепных гидрофобных полимеров, стабилизированных ассоциацией боковых гидрофобных групп, зависимость  $\eta_{пр}-c_{\text{мет}}$  проходит через максимум, что обусловлено, разрушением гидрофобных взаимодействий [1, 2]. В нашем случае кривые 1 и 2 на рис. 2 проходят через

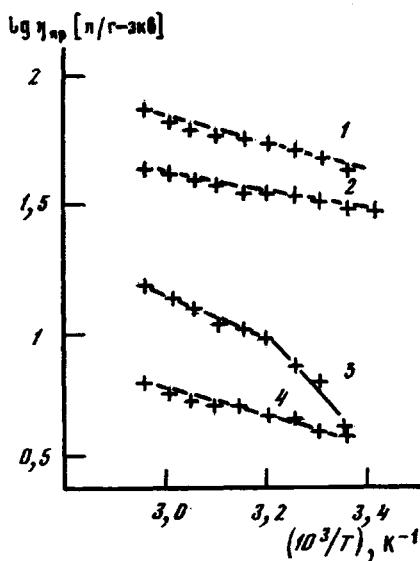


Рис. 3

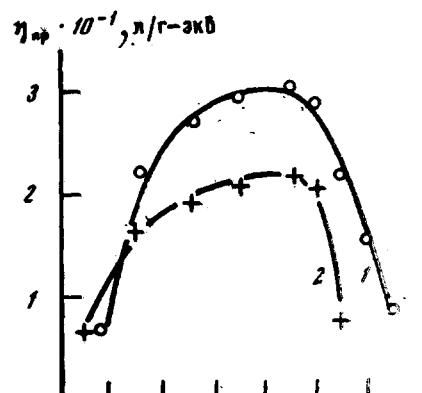


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\eta_{sp}$  от температуры в координатах уравнения Френкеля – Эндрида. Концентрация водных растворов полимеров II (1, 3) и I (2, 4) составляет 0,01 (1, 2) и 0,05 г-экв/л (3, 4)

Рис. 4. Зависимость  $\eta_{sp}$  от pH водных растворов полимеров II (1) и I (2)

минимум. Изменение величин коэффициента расширения (таблица) и падение  $\eta_{sp}$  при увеличении концентрации метанола до 30% свидетельствует в пользу преобладания усиливающейся ассоциации противоионов с поликатионом над разрушением гидрофобных связей. Повышение  $\eta_{sp}$  при содержании метанола более 50%, когда ухудшается качество растворителя и понижается плотность заряда поликатиона, очевидно, следует отнести за счет межмолекулярного гидрофобного взаимодействия. В 30%-ном метаноле, вероятно, в большей степени проявляется диссоциация противоионов, чем гидрофобное взаимодействие, в результате коэффициент расширения почти в 2 раза превосходит соответствующее значение для водного раствора, причем значение характеристической вязкости  $[\eta]_c$  в метаноле значительно меньше, чем в воде.

В водно-метанольных растворах со значительной ионной силой ( $I=0,25$  г-ион/л) монотонный ход кривых 3 и 4 на рис. 2 отражает слабое усиление гидрофобных взаимодействий при ухудшении качества растворителя при практически нацело подавленной диссоциации противоионов.

С повышением температуры  $\eta_{sp}$  водных растворов полиэлектролитов I и II заметно возрастает, что обусловлено увеличением диссоциации ионогенных групп и разрушением гидрофобных связей (рис. 3). Для количественного описания зависимости  $\eta_{sp}-T$  использовали эмпирическое уравнение Френкеля – Эндрида [13], позволяющее определить теплоту активации вязкого течения  $\Delta H$ .

При концентрации 0,01 г-экв/л значения  $\Delta H$  для полимеров I и II близки (1,44 и 2,3 кДж/кг) и лежат в пределах, характерных для гидрофобных карбоцепных полиэлектролитов [2]. Увеличение концентрации полимера I до 0,05 г-экв/л незначительно сказывается на повышении  $\Delta H$  (0,21 кДж/кг). Заметное возрастание теплоты активации вязкого течения  $\Delta H$  с ростом концентрации полимера II (рис. 3, кривая 3) до 3,83 (левая ветвь) и 9,6 кДж/кг (правая ветвь), а также наличие перегиба может свидетельствовать о конформационном переходе [2], вызванном, вероятно, преобладанием электростатического взаимодействия.

Полиэлектролиты I и II чувствительны к изменению pH растворов (рис. 4) и имеют максимальные значения вязкости при pH=7–8. Понижение pH раствора введением низкомолекулярного электролита (HCl) подавляет диссоциацию ионогенных групп, что приводит к уменьшению  $\eta_{sp}$ . Правые ветви кривых 1 и 2 при pH>7 (рис. 4) отражают, вероятно, два процесса: увеличение электростатического взаимодействия и химическое дегидрирование полиэлектролитов, поскольку известно [14] о легкости дегидрогалогенирования пиридиниевых солей до метилидов в щелочных средах. В пользу протекания илидообразования указывает изменение УФ-спектра растворов полимеров I и II при pH>7, отражаемое гиперхромным сдвигом полосы 258–260 нм, свойственным процессу илидообразования.

Таким образом, исследовано гидрофильно-гидрофобное взаимодействие в растворах пиридиниевых силоксанов и показано, что они более гидрофобны, чем их N-карбофункциональные аналоги; с повышением плотности ионогенных групп в элементарном звене гидрофобность полимеров понижается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е. А., Кудайбергов С., Хамзамулина Р. Э. Катионные полимеры. Алматы, 1986. С. 160.
2. Поп Г. С., Танчук Ю. В. // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. № 9. С. 925.
3. Воронков М. Г., Логар Штайпинг, Кирпиченко С. В., Кузнецова Э. Э. А. с. 745905 СССР // Б. И. 1980. № 25. С. 120.
4. Колесник Ю. Р., Светкин Ю. В., Греков А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 403.
5. Колесник Ю. Р., Черваков О. В., Коваль И. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 23.
6. Rembaum A. R., Casson D. // Macromolek. Chem. 1972. B. 5. S. 75.
7. Horn D. In Polymeric Amines and Ammonium Salts/Ed. by Goethals E. J. Jerusalem, 1980. P. 333.
8. Fuoss R. M. // J. Polymer Sci. 1948. V. 3. № 2. P. 603.
9. Yuan L., Dougherty T. J., Stivala S. S. // J. Polymer Sci. A-2. 1972. V. 10. № 1. P. 171.
10. Разеевский Е. Ф., Некрасов А. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 1980.
11. Fuoss R. M., Strauss U. P. // J. Polymer Sci. 1948. V. 3. № 2. P. 602.
12. Светкин Ю. В., Рябенко В. В., Тимошенко Д. О., Дацко Н. В. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 12. С. 1310.
13. Nemethy G. // Angew. Chemie. 1967. B. 79. № 6. S. 260.
14. Светкин Ю. В., Колесник Ю. Р. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 4. С. 907.

Днепропетровский химико-технологический  
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию  
18.12.89

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР