

УДК 541(64+183.12)

© 1991 г. В. В. Анненков, В. А. Круглова

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ

Методами потенциометрического титрования и вискозиметрии изучены полиэлектролитные свойства N=H кислотных сополимеров. Введение в цепь поли-5-винилтетразола звеньев стирола нарушает систему водородных связей, характерную для полимера при низких степенях ионизации. При значительной доле звеньев стирола или 1-винилпирролидона в цепи поли-5-винилтетразола в поведении сополимера существенную роль играют гидрофобные взаимодействия. Определены термодинамические характеристики конформационного перехода в сополимерах 5-изопропенилтетразола со стиролом и 1-винилпирролидоном. В области составов сополимеров, отвечающей резкому возрастанию вероятности образования блоков звеньев стирола, происходит изменение природы сил, стабилизирующих компактную конформацию – от преимущественно водородных связей к гидрофобным взаимодействиям. В сополимерах, содержащих 1-винилпирролидон, проявляются оба типа взаимодействий, причем их вклад зависит от температуры.

Водорастворимые тетразолсодержащие полимеры обладают различной физиологической активностью [1, 2], связанной с N-H-кислотными свойствами тетразольных звеньев. Ранее [3] были изучены полиэлектролитные свойства гомополимеров 5-винилтетразола (ПВТ) и 5-изопропенилтетразола (ПИПТ). Введение в их цепь звеньев других мономеров позволяет, варьируя гидрофобно-гидрофильный баланс, влиять на конформацию и кислотность макромолекул в растворе.

В настоящей работе представлены результаты изучения полиэлектролитных свойств сополимеров 5-винилтетразола (ВТ) и 5-изопропенилтетразола (ИПТ) со стиролом и 1-винилпирролидоном (ВПД).

Тетразолсодержащие сополимеры получали радикальной сополимеризацией мономеров в среде ДМФА под действием ДАК при 60°. Потенциометрическое титрование осуществляли на ионометре ЭВ-74, использовали растворы с концентрацией 0,005–0,01 осново-моль/л в пересчете на ионогенные звенья и содержащие 0,1 моль/л NaCl. В связи с нерастворимостью большинства сополимеров в воде в неионизованном виде для титрования использовали растворы, предварительно нейтрализованные NaOH. В качестве титранта применяли 0,1 н. HCl.

Как было показано ранее [3], ПВТ в конденсированном состоянии представляет собой систему регулярных двутяжных участков макромолекул, образованных ионными и водородными связями, что приводит к нерастворимости ПВТ в воде без добавления щелочи. Можно было ожидать, что при обратном титровании ПВТ в области малых степеней ионизации α будет происходить постепенное образование этих регулярных структур за счет кооперативных взаимодействий неионизированных участков цепей ПВТ. При этом должно наблюдаться значительное уменьшение кислотности тетразольных звеньев. Действительно, на кривой потенциометрического титрования ПВТ (рис. 1) в области $\alpha=0,1$ –0,3 присутствует пологий участок, связанный с образованием при уменьшении α слабокислых двутяжных участков макромолекул. Это явление аналогично наблюдавшемуся падению основности полиэтиленимина при малых степенях протонирования [4]. Введение в цепь ПВТ небольшого количества (0,05 мол. долей) гидрофобных звеньев стирола нарушает регулярную систему водородных связей, и пологий участок на кривой титрования

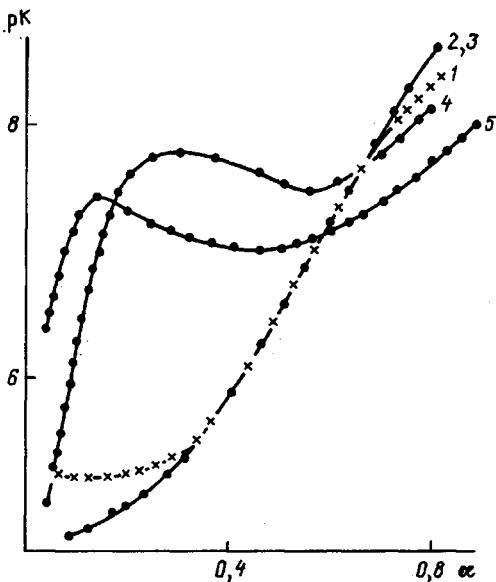


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПВТ (1) и сополимеров ВТ - стирол, содержащих 0,940 (2); 0,706 (3); 0,446 (4) и 0,504 мол. долей ВТ (5)

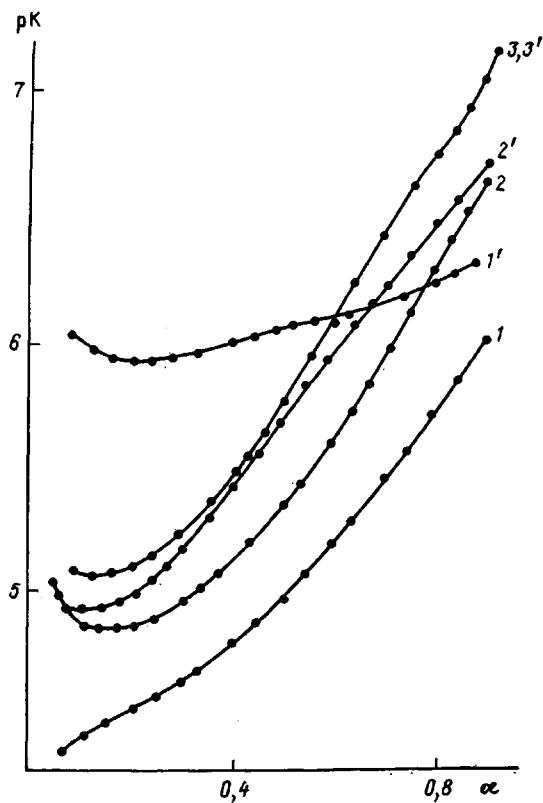


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования сополимеров ВТ - ВПД, содержащих 0,266 (1, 1'); 0,563 (2, 2') и 0,638 (3, 3') мол. долей ВТ при 20 (1-3) и 60° (1'-3')

отсутствует (рис. 1). При увеличении содержания стирола в сополимерах ВТ - стирол на зависимости pK от α (рис. 1) наблюдается пологий участок в области средних α , отвечающий конформационному переходу из компактной конформации, устойчивой при малых α , к развернутой при высоких. Конформационный переход претерпевают лишь макромолекулы,

содержащие последовательности из двух и более звеньев стирола, что свидетельствует о стабилизации компактной конформации за счет гидрофобных взаимодействий фенильных групп.

Звенья ВПД в отличие от звеньев стирола способны участвовать в образовании водородных связей со звеньями ВТ, и для них, как и для ПВТ, характерно уменьшение кислотности при понижении α в области низких степеней ионизации, приводящее даже к выпуклости кривых $pK - \alpha$ к оси абсцисс (рис. 2). Водородные связи с участием амидных групп проявляются в ИК-спектрах сополимеров смещением полосы поглощения амидной группы ВПД в область 1700 см^{-1} . Следует отметить, что кривые зависимости pK от α для сополимеров ВТ – ВПД при 20° лежат тем ниже, чем больше звеньев ВПД в сополимере. Этот факт может быть связан как с разрушением водородных связей между звеньями ВТ при разбавлении их звеньями ВПД, так и с большей кислотностью изолированных звеньев ВТ из-за отсутствия электростатического эффекта соседних звеньев при ионизации.

Наличие в пириллидоновых циклах трех метиленовых групп придает им определенные гидрофобные свойства [5], приводящие к компактизации макромолекул сополимеров при повышении температуры до 60° , которая проявляется в сдвиге кривых в область больших pK , более значительном при большем содержании ВПД в сополимере (рис. 2).

В случае сополимеров на основе ИПТ к взаимодействиям, описанным выше, добавляются гидрофобные взаимодействия метильных групп звеньев ИПТ как между собой, так и с гидрофобными участками звеньев сомономеров. Сополимеры ИПТ со стиролом и ВПД при титровании претерпевают конформационный переход (рис. 3), который проявляется и на кривых зависимости приведенной вязкости растворов сополимеров от pH (рис. 4), имеющих характерные точки перегиба, после которых происходит более резкое возрастание вязкости с увеличением pH вследствие разрушения компактных структур.

Для выяснения природы сил, стабилизирующих компактную конформацию макромолекул сополимеров на основе ИПТ при малых α , были определены термодинамические характеристики конформационного перехода [6]. В случае сополимеров ИПТ – стирол (таблица) при преобладании ИПТ в сополимере, как и для самого ПИПТ, получены относительно высокие значения ΔH° и ΔS° , свидетельствующие [7] о преобладающем вкладе водородных связей в стабилизацию компактной конформации. При повышении содержания стирола в сополимерах происходит снижение ΔH° , а знак ΔS° изменяется на отрицательный, что связано с преобладающим участием гидрофобных взаимодействий в стабилизации компактных структур. Интересно, что наиболее резкое изменение термодинамических параметров происходит в области составов сополимеров, отвечающих резкому возрастанию вероятности образования связей стирол – стирол в макромолекулах, вычисленных известным методом [8] (рис. 5). Однако гидрофобные взаимодействия играют некоторую роль и при малом содержании стирола в сополимерах, что проявляется в исчезновении конформационного перехода при титровании в присутствии диоксана (рис. 3), который является сильным конкурентом за гидрофобные взаимодействия [9].

Термодинамические характеристики конформационного перехода в сополимерах ИПТ – стирол

ИПТ в сополимерах, мол. доли	ΔG° (Дж/моль) при T , К				ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К
	278	293	313	333		
1	628	436	336	178	3,22	9,23
0,707	723	522	357	230	3,21	8,96
0,574	681	695	706	—*	0,48	-0,72
0,489	495	524	—*	627	-0,17	-2,40

* Конформационный переход не завершается при высоких α .

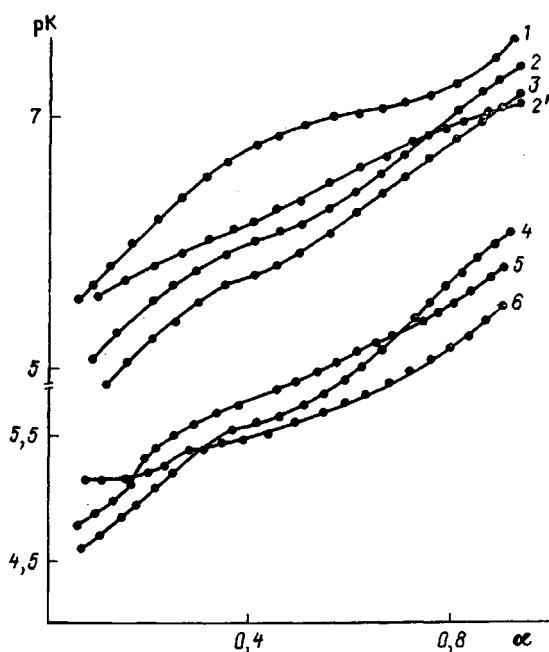


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования сополимеров ИПТ - стирол, содержащих 1,0 (1); 0,700 (2, 2') и 0,574 мол. долей ИПТ (3) (2' – с добавлением 20% диоксана), и сополимеров ИПТ – ВПД, содержащих 0,143 (4); 0,515 (5) и 0,813 мол. долей ИПТ (6)

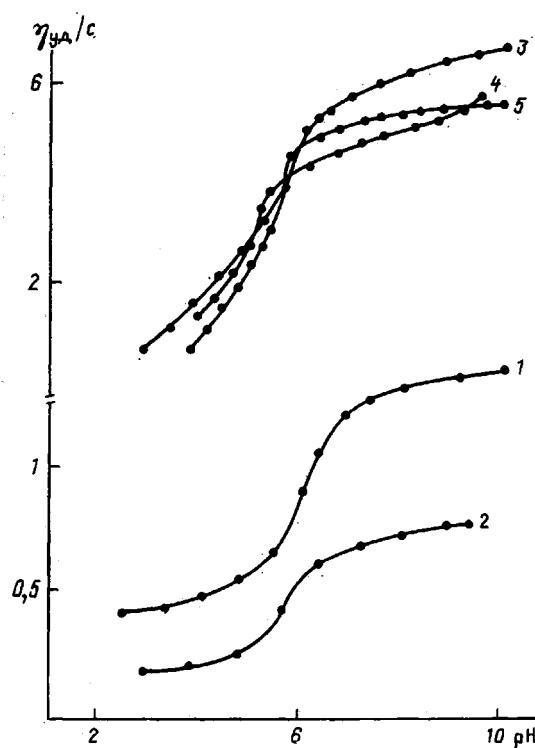


Рис. 4. Зависимость вязкости от рН для сополимеров ИПТ – стирол, содержащих 0,706 (1); 0,574 мол. долей ИПТ (2), и сополимеров ИПТ – ВПД, содержащих 0,813 (3); 0,742 (4) и 0,640 мол. долей ИПТ (5)

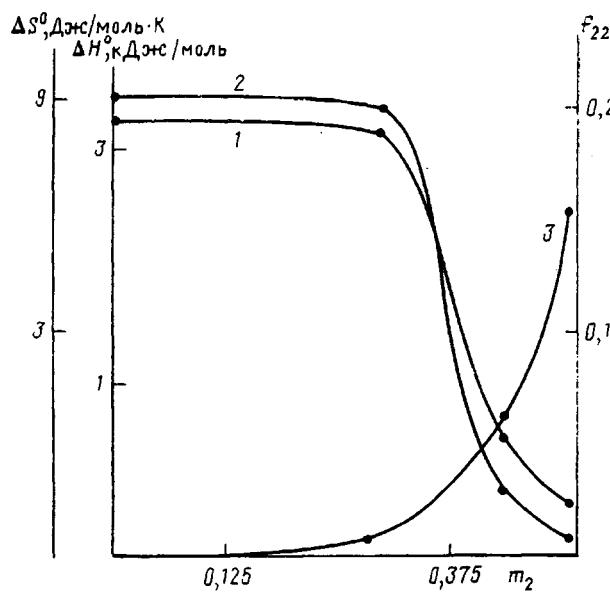


Рис. 5. Зависимость термодинамических характеристик конформационного перехода ΔH° (1), ΔS° (2) и вероятности образования связей стирол – стирол (3) от состава сополимеров ИПТ – стирол (m_2 – мол. доли стирола)

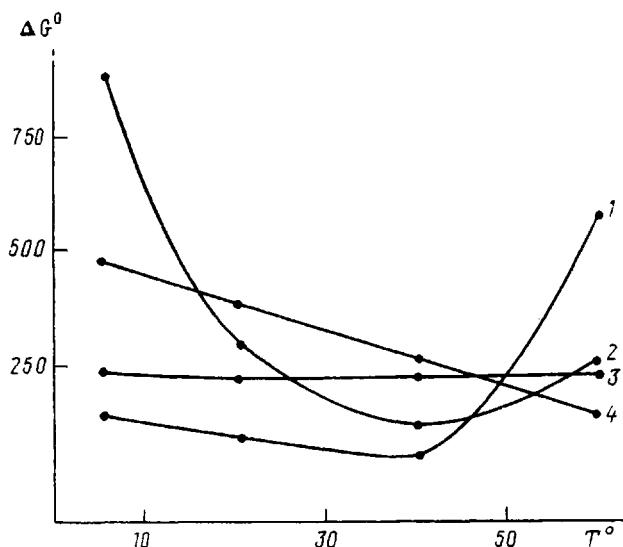


Рис. 6. Зависимость свободной энергии конформационного перехода от температуры для сополимеров ИПТ – ВПД, содержащих 0,515 (1); 0,742 (2); 0,814 (3) и 1,00 мол. долей ИПТ (4)

Зависимость свободной энергии конформационного перехода от температуры для сополимеров ИПТ – ВПД (рис. 6) имеет вид кривых с минимумом в области $20-40^\circ$, т. е. при невысоких температурах основной вклад в стабилизацию компактной конформации вносят водородные связи, а при повышении температуры они ослабевают и основную роль начинают играть гидрофобные взаимодействия.

Таким образом, на состояние макромолекул $N=H$ кислотных тетразолодержащих сополимеров в растворе влияют как водородные связи с участием тетразольных циклов, так и гидрофобные взаимодействия между звеньями, причем в образовании компактных структур участвуют, как правило, взаимодействия обоих типов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Круглова В. А., Анненков В. В., Верещагин Л. И., Павленко В. В., Казимировская В. Б., Москвитина Л. Т., Бойко Н. М., Мансурова Л. А., Скорнякова А. Е., Калмыков С. В. // Хим.-фармацевт. журн. 1987. № 2. С. 159.
2. Круглова В. А., Анненков В. В., Москвитина Л. Т., Бойко Н. М., Бузилова С. Р., Казимировская В. Б., Кижняев В. Н., Левина М. Н. // Хим.-фармацевт. журн. 1989. № 2. С. 195.
3. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Анненков В. В., Верещагин Л. И. // Высокомолек. соед. В. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.
4. Weyts K. F., Goethals E. J. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1989. В. 10. № 6. S. 299.
5. Eliassaf J. // J. Polymer Sci. B. 1965. V. 3. P. 767.
6. Практикум по высокомолекулярным соединениям/Под ред. Кабанова В. А. М., 1985. С. 131.
7. Некрасова Т. Н., Габриэлян А. Г., Птицын О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 297.
8. Гиндин Л. М., Абкин А. Д., Медведев С. С. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. № 2. С. 177.
9. Chidambaram S., Gundian S. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. № 1. S. 123.

Иркутский государственный
университет

Поступила в редакцию
21.09.90

V. V. Annenkov, V. A. Kruglova

POLYELECTROLYTE PROPERTIES OF TETRAZOLE-CONTAINING COPOLYMERS

S u m m a r y

Polyelectrolyte properties of NH acidic copolymers have been studied by potentiometric titration and viscosimetry methods. Introducing of styrene units into the poly-5-vinyltetrazole chain is shown to distort the hydrogen bonds system characteristic for the polymer at low degrees of ionization. For the essential fraction of styrene or 1-vinylpyrrolidone units hydrophobic interactions affect essentially the copolymer behavior. Thermodynamic characteristics of the conformational transition in copolymers of 5-isopropenyltetrazole with styrene and 1-vinylpyrrolidone have been determined. In the region of the copolymers compositions corresponding to the sharp increase of the probability of the styrene blocks formation the nature of forces stabilizing the coiled conformation is changed – predominantly from hydrogen bonds to hydrophobic interactions. In copolymers containing 1-vinylpyrrolidone both types of interactions are present and their contributions depend on temperature.