

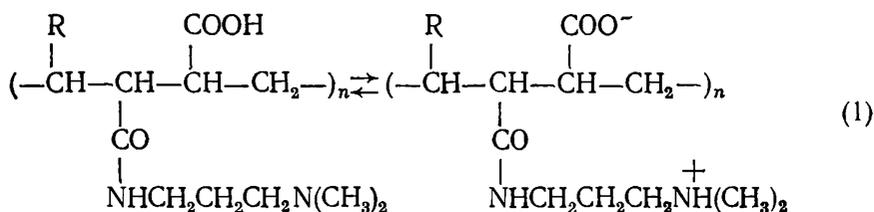
УДК 673.744

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ГИДРОФОБНЫЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ**

Ю. В. Танчук, Б. М. Яблонько

Ранее нами показано, что свойства водных растворов гребнеобразных амфотерных полиэлектролитов (полиамфолитов) зависят от длины боковых углеводородных радикалов, концентрации раствора и температуры [1]. В настоящей работе мы более детально исследовали необычное поведение гидрофобных членов исследуемого ряда соединений в водных растворах и попытались объяснить обнаруженное нами увеличение вязкости и гелеобразования при повышении температуры с точки зрения современных представлений теории гидрофобных взаимодействий.

В качестве объектов исследования были взяты сополимеры гексена, децена, до- и тетрадецена с моно-N-(3-диметиламинопропил) амидом малеиновой кислоты следующей формулы



	R	$\bar{n}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	pI
I	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	116	3,62±0,01	10,82±0,02	7,22
II	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	40	3,79±0,02	11,23±0,02	7,51
III	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	21	4,24±0,03	11,28±0,01	7,71
IV	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	16	4,33±0,02	11,31±0,03	7,81

При вискозиметрическом исследовании оказалось, что концентрационная зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/C$  полиамфолитов I—IV линейно увеличивается с ростом концентрации и характеризуется отсутствием полиэлектролитного эффекта, свойственного для полимыл [2]. Экстраполяция этих прямых к нулевой концентрации ( $\eta_{уд}/C - C$  при  $C \rightarrow 0$ ) позволяет определить характеристическую вязкость  $[\eta]$  полиамфолитов I—IV. Сравнение полученных значений  $[\eta]$  с характеристической вязкостью исходных сополимерангидридов, химической модификацией которых получены полиамфолиты [1], не привело к какому-либо соответствию (рис. 1). Здесь, за исключением наиболее гидрофильного полиамфолита I, довольно четко проявляется противоположная общепринятой [3, 4] закономерность: полиамфолиты с меньшей степенью полимеризации  $n$ , но с более длинными боковыми радикалами R обладают более высокой характеристической вязкостью.

Еще более необычные результаты получены при изучении температурной зависимости приведенной вязкости. На рис. 2 показано, что с повышением температуры приведенная вязкость полиамфолита I в водном растворе уменьшается (кривая 3), вязкость полиамфолита II от температуры не зависит (кривая 4).  $\eta_{уд}/C$  наиболее гидрофобного

полиамфолита IV ( $R=C_{12}H_{25}$ ) с ростом температуры всего на  $15^\circ$  (от 298 до 318 К) увеличивается в три раза (кривая 1) и при 340 К и выше исследуемый раствор превращается в твердый прозрачный гель, переходящий в первоначальное жидкое состояние при охлаждении. Аналогично ведет себя и полиамфолит III ( $R=C_{10}H_{21}$ ).

Уменьшение вязкости полиамфолита I в водных растворах при повышении температуры удовлетворительно (коэффициент корреляции 0,99) описывается известным уравнением

$$1/\eta = Ae^{-E/RT}, \quad (2)$$

где  $\eta$  — приведенная вязкость;  $E$  — энергия активации текучести и  $T$  — абсолютная температура.

Если макромолекулы полиамфолитов в водных растворах находятся в солеобразном (швиттерионном) состоянии вследствие внутримоле-

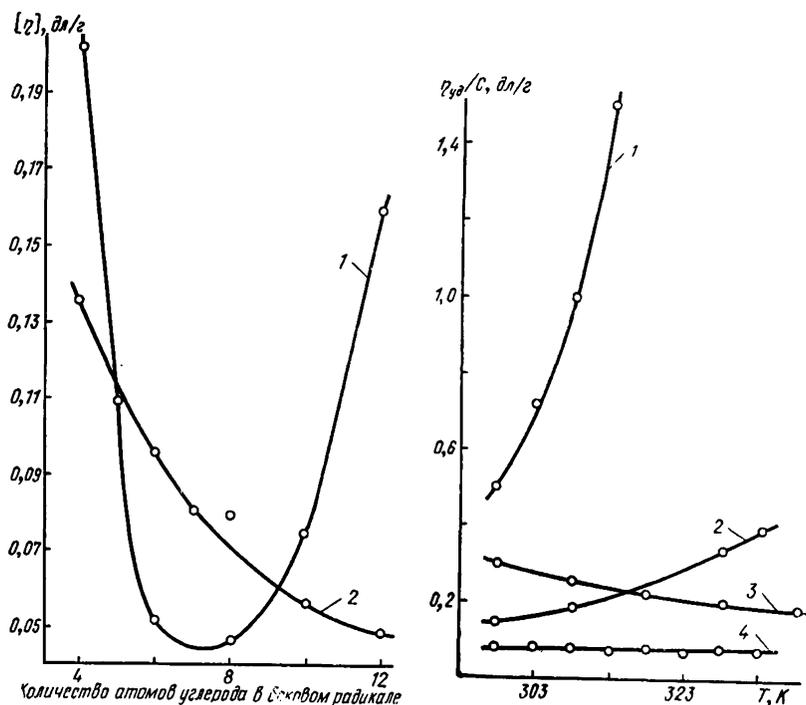


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  полиамфолитов I—IV (1) и исходных сополимерангидридов [1] (2) от количества атомов углерода в боковых углеводородных радикалах.

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}/C$  от температуры полиамфолитов IV (1), III (2), I (3) и II (4) в водных растворах при концентрации 6 г/100 мл.

кулярной взаимной нейтрализации карбоксильных и третичных аминогрупп, то такие полицвиттерионы должны вести себя как нейтральные (неионные) макромолекулы незаряженных полимеров. Уменьшение приведенной вязкости их водных растворов с ростом температуры обусловлено ослаблением межмолекулярных взаимодействий (полиамфолит — полиамфолит и полиамфолит — растворитель), главным образом, за счет конформационного перехода полицвиттерионов в более компактное (свернутое) конформационное состояние под влиянием кооперативных сил гидрофобных взаимодействий между боковыми углеводородными радикалами ( $C_4H_9$ ), а также увеличения дегидратации. Известно, что с ростом температуры гидрофобные взаимодействия увеличиваются [4—6]. Косвенно конформационный переход, уменьшение межмолекулярного взаимодействия и вязкости с ростом температуры можно оценить величиной энергии активации текучести ( $E=10,25 \pm \pm 0,6$  кДж/моль пары мономерных звеньев гексен+малеиновый ангид-

рид), найденной из зависимости  $\eta_{уд}/C-1/T$  (рис. 3). Значение  $E$  положительно и практически не зависит от концентрации раствора.

Уравнение (2) не пригодно для описания процесса повышения вязкости с ростом температуры в водных растворах гидрофобных полиамфолитов III и IV (см. рис. 2), так как в этом случае наблюдается противоположное явление — уменьшается текучесть и увеличивается структурообразование в растворах. Процесс удовлетворительно (рис. 4) описывается противоположным уравнению (2) выражением

$$\eta = Ae^{-\Delta H/RT}, \quad (3)$$

где  $\Delta H$  — теплота межмолекулярного взаимодействия.

Если сравнивать процесс изменения структуры в растворах гидрофильных (I) и гидрофобных (IV) полиамфолитов с химическими реак-

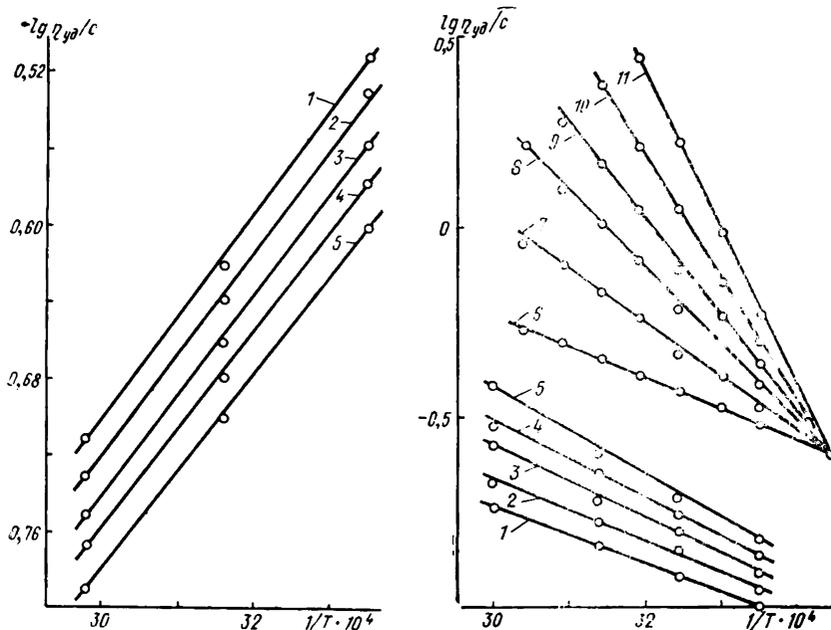


Рис. 3. Обратная температурная зависимость приведенной вязкости ( $\eta_{уд}/C-1/T$ ) полиамфолита I при концентрации 7 (1), 6 (2), 5 (3), 4 (4) и 3 г/100 мл (5) в водных растворах.

Рис. 4. Обратная температурная зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/C-1/T$  полиамфолита III при концентрации 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5) и полиамфолита IV при концентрации 2 (6), 3 (7), 4 (8), 5 (9), 6 (10) и 7 г/100 мл (11) в водных растворах.

циями, как предлагает Тагер [7], то для этого наиболее подходят реакции этерификации кислот спиртами и гидролиза сложных эфиров до кислот и спиртов, осуществляющиеся примерно в одинаковых температурных условиях, но приводящие к противоположным результатам [8].

Повышение вязкости растворов полимеров с ростом температуры изучено мало. Авторы работы [9] предложили, по-видимому, наиболее правильное объяснение этому интересному явлению, предполагая, что в концентрированных растворах полиметакриловой кислоты при повышении температуры макромолекулы сворачиваются (переходят) в более компактное конформационное состояние. При этом термодинамически выгодным становится образование межмолекулярных водородных связей, вероятно, за счет карбоксильных групп, выходящих на поверхность при конформационном переходе. К сожалению, авторы [9] отказались от такого объяснения и в последующей работе [10] повышение вязкости с ростом температуры объясняют разворачиванием макромолекул в концентрированных растворах. Результаты нашей работы лучше согласуются с более ранними представлениями [9].

Так, при исследовании водных растворов гидрофильного полиамфолита I в широком интервале температур и концентраций никакого повышения вязкости обнаружить не удалось. Тогда как в водных растворах гидрофобного полиамфолита IV, отличающегося от полиамфолита I только длиной бокового углеводородного радикала, это явление проявляется чрезвычайно ярко (см. рис. 2).

Мы полагаем, что при переходе от полиамфолита I ( $R=C_4H_9$ ) к наиболее гидрофобному (в исследуемом ряду) полиамфолиту IV гидрофобные взаимодействия больших углеводородных радикалов ( $R=C_{12}H_{25}$ ), учитывая выталкивающее действие воды, достигают таких значений, при которых полицвиттерионы переходят в наиболее компактное (в данных условиях) конформационное состояние, вероятно, довольно напряженное внутри. Для снятия таких напряжений часть противоположно заряженных групп выходит на поверхность свернутых макромолекул и образует теперь уже более выгодные межмолекулярные электростатические (ионные) связи. Такое межмолекулярное ионное взаимодействие приводит к соединению отдельных свернутых макромолекул в ассоциаты (кластеры).

Образованием кластеров, по-видимому, можно объяснить увеличение характеристической вязкости ( $[\eta]$ ) в водных растворах полиамфолитов с ростом боковых углеводородных радикалов (см. рис. 1), не-

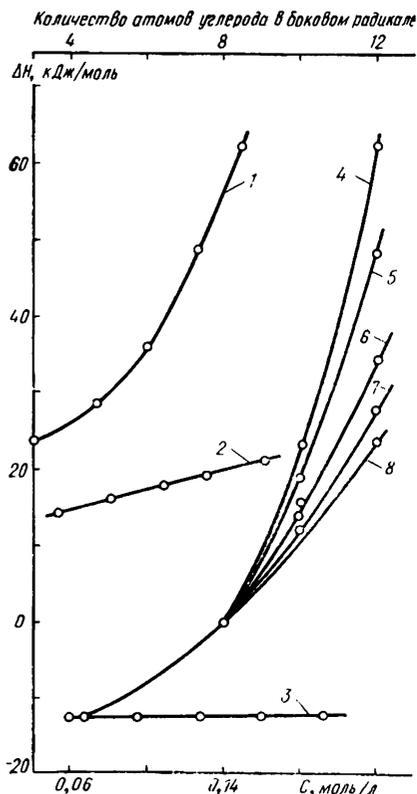


Рис. 5. Зависимость теплот межмолекулярного взаимодействия  $\Delta H$  от концентрации полиамфолитов IV (1), III (2) и I (3) в водных растворах и от длины боковых углеводородных радикалов макромолекул при концентрации 6 (4), 5 (5), 4 (6), 3 (7) и 2 г/100 мл (8) в водных растворах.

смотря на уменьшение при этом степени полимеризации  $\bar{n}$ . Иными словами, вероятно, лишь при ассоциации полицвиттерионов в кластеры достигается необходимая (в данных условиях) изоляция больших боковых углеводородных радикалов от воды, чуждого для них растворителя. С ростом температуры гидрофобные взаимодействия возрастают [4, 6], конформационное состояние уплотняется и, согласно приведенным выше рассуждениям, на поверхность свернутых макромолекул (глобул) выходит все большее количество противоположно заряженных групп и растет количество межмолекулярных ионных связей между ними. Последнее приводит к увеличению размеров и количества кластеров. Вязкость раствора при этом увеличивается. В интервале температур 340—370 К сетка поперечных ионных связей достигает большой плотности и раствор переходит в твердое студнеобразное состояние. При охлаждении происходит обратный процесс.

На рис. 5 показано, что значения  $\Delta H$  находятся в симпатной зависимости от концентрации раствора, что хорошо согласуется с приведенными выше рассуждениями. С повышением концентрации раствора увеличивается вероятность образования межмолекулярных ионных связей, и вследствие этого увеличиваются размеры и количество кластеров. Кроме того, значение  $\Delta H$  дает информацию и о величине гидрофобных взаимодействий боковых углеводородных радикалов. Поскольку при переходе от внутримолекулярных (в растворах гидрофильных по-

лиамфолитов I) к межмолекулярным (в растворах гидрофобных полиамфолитов IV) электростатическим взаимодействиям природа ионных связей (схема 1) практически не изменяется, то все отличительные изменения, происходящие в растворах полиамфолитов I и IV, определяются главным образом длиной боковых углеводородных радикалов, то есть гидрофобными взаимодействиями между ними внутри свернутых макромолекул. Об этом свидетельствует симбатное изменение  $\Delta H$  с изменением количества атомов углерода в боковых радикалах (рис. 5, кривые 4—8).

Следует отметить, что для гидрофобных полиамфолитов III и IV имеется такая температурная область (точка, см. рис. 4), в которой вязкость их водных растворов практически не зависит от концентрации раствора. Эта область также определяется длиной боковых углеводородных радикалов и для полиамфолита III ( $R=C_{10}H_{21}$ ), найденная экстраполяцией, лежит за пределами температуры замерзания растворов.

Вискозиметрические исследования проводили на капиллярном вискозиметре типа Уббеллоде, температуру выдерживали с точностью  $0,1^\circ$ ,  $pK_a$  определяли потенциометрическим титрованием на приборе рН-121 с хлорсеребряным и каломельным электродами.

1. Танчук Ю. В., Яблонько, Б. М., Бойко В. В. Синтез гребнеобразных полиамфолитов и аномальная температурная зависимость вязкости их водных растворов.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 8, с. 871—876.
2. Мясечков В. А. О природе максимума на концентрационных кривых приведенной вязкости при изоэионном разбавлении.— Высокомолекуляр. соединения, Б, 1967, 9, № 4, с. 304—308.
3. Dubin P. L., Strauss U. P. Hydrophobic bonding in alternating copolymers of maleic acid and alkyl vinyl ethers.— J. Phys. Chem., 1970, 40, N 14, p. 2842—2847.
4. Танчук Ю. В., Пон Г. С. Влияние температуры на вязкость водных растворов натриевых солей сополимеров моноамидов малеиновой кислоты со стиролом.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 8, с. 833—835.
5. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия.— М.: Мир, 1978.—300 с.
6. Nemethy G. Hydrophobe wechselwirkungen.— Angew. Chem., 1967, 79, N 6, S. 260—271.
7. Тагер А. А., Ботвинник Г. О. Активационные параметры вязкого течения и структура концентрированных растворов полимеров.— Высокомолекуляр. соединения, А, 1974, 16, № 6, с. 1284—1288.
8. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.— М.: Мир, 1973.—350 с.
9. Липатов Ю. С., Зубов П. И., Андриященко Е. А. Особенности структурообразования в концентрированных растворах полиметакриловой кислоты.— Коллоид. журн., 1960, 21, № 5, с. 598—606.
10. Зубов П. И., Липатов Ю. С., Каневская Е. А. О зависимости конформации полимерной цепи от концентрации раствора.— Докл. АН СССР, 1961, 141, № 2, с. 386—387.

Институт физико-органической химии  
и углеродной химии АН УССР, Донецк  
Отделение нефтехимии, Киев

Поступила 03.05.83

УДК 541.127

## ВЗАМОДЕЙСТВИЕ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭПИХЛОРИДРИНОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

А. Ф. Маслюк, Г. К. Березницкий, В. К. Грищенко, В. А. Дегтярев

Синтез олигомерных светочувствительных соединений и создание на их основе мономер-олигомерных фотополимеризующихся композиций (ФПК) представляет интерес с теоретической и практической точек зрения. В настоящее время создано большое число ФПК на основе светочувствительного олигоуретана — олигоуретанакрилата (ОУА-2000Т)