

**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ И ОБРАТИМОСТИ ТРЕХМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВЫЕ КОЛЬЦА**

I. МЕХАНИЗМ ТРЕХМЕРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

И. С. Охрименко, А. А. Петров, В. В. Верхоланцев

Трехмерные превращения играют важную роль в химии полимеров, так как путем трехмеризации возможно получение продуктов, обладающих рядом ценных качеств: нерастворимостью, неплавкостью, повышенной прочностью и т. д.

В настоящей работе ставилась задача исследовать механизм трехмеризации сополимеров, содержащих пиридиновые кольца, и выяснить возможность обратного превращения трехмера в линейный полимер.

До последнего времени трехмеры обычно считались количественно необратимыми, однако в некоторых случаях обратимость наблюдалась. Так, например, трехмерные полимеры с азометиновой группой в боковой цепи, полученные при полимеризации оснований Шиффа с винильными группами, переводились в растворимые продукты действием кислот [1]. По некоторым данным [2] карбоксилатные каучуки дают пространственную сетку при вулканизации их с помощью KOH при температурах ниже 70°; при более высоких температурах эта сетка пропадает.

Сведения об обратимой трехмеризации весьма ограничены по той причине, что до сих пор внимание уделялось преимущественно самому получению трехмеров любыми способами, а не их превращениям. Между тем изучение «расшивания» трехмеров может пролить свет и на механизм трехмеризации.

В данной работе превращения линейных полимеров в трехмер изучались на примере метилвинилпиридинового латексного сополимера СКМВП-40 (сополимер 2-метил-5-винилпиридина с 60% по весу дивинила, конверсия 72%). Несмотря на наличие довольно значительной непредельности в цепи сополимера, последний не спшивается на воздухе даже при 150°, а при более высокой температуре структурируется незначительно и при длительной экспозиции.

Однако после обработки растворами сильных кислот этот сополимер теряет растворимость как в полярных (хлороформ), так и в неполярных (бензол) растворителях, причем его прочность возрастает с 15 до 500—600 кГ/см². Исследование ИК-спектров пленок исходного и обработанного кислотами полимера показало, что двойные связи не дают спшивки в этих условиях. Интенсивности полос поглощения в области 900—1000 см⁻¹, которые можно отнести к колебаниям винильной группы (906 см⁻¹) и группировкам —CH=CH— (962 см⁻¹) остаются неизменными. Следовательно, появление у сополимера новых свойств обязано реакциям пиридинового кольца, что также, как показано ниже, подтверждено спектроскопическими данными.

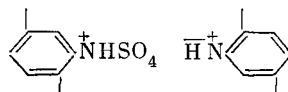
Действием некоторых реагентов (например, слабой щелочи и растворов солей при кипячении) оказалось возможным значительно повышать растворимость превращенного сополимера вплоть до полной (в бензоле и

Зависимость способности к трехмеризации от силы кислоты

Минеральные кислоты			Органические кислоты		
название	K_1	способность спивать	название	K_1	способность спивать
Соляная	Сильная	+	Щавелевая	$3,8 \cdot 10^{-2}$	+
Серная	То же	+	Винная	$1,04 \cdot 10^{-3}$	+
Азотная	»	+	Малоновая	$1,58 \cdot 10^{-3}$	+
Фосфорная	$1,7 \cdot 10^{-3}$	+	Янтарная	$6,65 \cdot 10^{-5}$	—
Борная	$6,0 \cdot 10^{-10}$	—	Уксусная	$1,76 \cdot 10^{-5}$	—

других растворителях). Одновременно наблюдалось и снижение прочности полимеров.

Из приведенных в таблице данных видно, что трехмерные превращения сополимера вызывают сильные минеральные и органические кислоты. Граница активности лежит в интервале значений K_1 между $6,65 \cdot 10^{-5}$ и $1,04 \cdot 10^{-3}$. Между тем известно, что при попадании в среду полимера, имеющего, как правило, низкое значение диэлектрической константы, кислота становится слабее, а основание сильнее. По этим соображениям прочность солевой связи в полимере должна быть выше, чем, например, в растворе, и следовательно, даже такое слабое основание, как пиридин ($K = 1,8 \cdot 10^{-9}$) может давать в полимере прочную солевую связь, например:



Однако наличие среди кислот, вызывающих трехмерные превращения, кислот одноосновных заставляет отказаться от предположения, что переход сополимера в нерастворимое состояние связан только с межмолекулярной солевой спивкой. Одноосновная кислота дать такую спивку не может.

Оказалось, что имеется много причин искать объяснения появлению новых свойств у сополимеров при действии кислот не в простом солеобразовании, а в возникновении прочных межмолекулярных водородных связей.

В ИК-спектрах образцов сополимера, обработанных сильными кислотами, не было обнаружено поглощения в области $3000 - 3500 \text{ см}^{-1}$, которое можно было приписать валентным колебаниям в группе NH . Между тем, в области 2400 см^{-1} появляется широкая полоса поглощения, которую можно отнести к водородным связям. Интенсивность этой полосы тем сильнее, чем больше сила кислоты, которой обрабатывалась пленка (рис. 1). Характерно, что подобная же новая полоса появляется и в спектре очень разбавленных растворов хлористого водорода в пиридине.

Кинетические кривые поглощения сополимером некоторых кислот из $1 M$ растворов представлены на рис. 2. В случае соляной кислоты присоединяется к полимеру 69% теоретически возможного ее количества, в случае азотной — 74%, фосфорной — 139%. Исходя из связи устойчивости солей с силой кислот, следовало ожидать не возрастающего, а убывающего ряда.

При помещении обработанных кислотой образцов в воду наблюдалось практически полное (по весу) удаление кислоты, однако трехмерная структура полимера сохранялась, хотя и наблюдалось некоторое снижение содержания трехмера (рис. 3). При вымывании кислоты из предварительно экстрагированных бензолом образцов снижения содержания трехмера

не наблюдалось. Эти данные свидетельствуют о том, что для спивки необходимо очень небольшое количество по весу реагента.

На рис. 4 представлены кривые набухания в бензole образцов, экспонированных в 1 M растворах кислот в течение 2 час. и отмытых от адсорбированной кислоты (по весу). Если считать степень набухания обратно

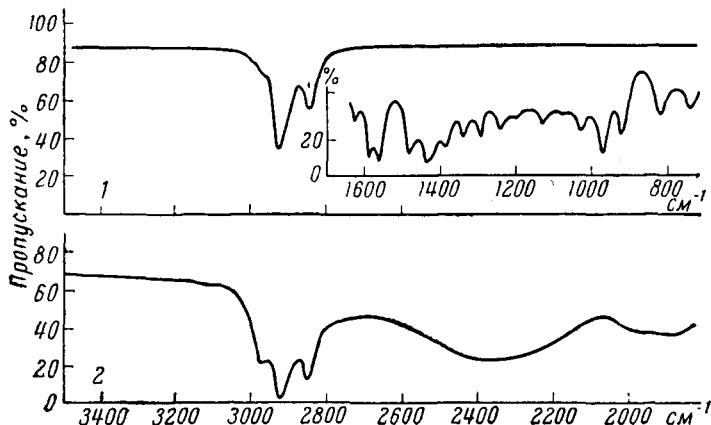


Рис. 1. ИК-спектры сополимера СКМВП-40
1 — чистый сополимер; 2 — обработанный соляной кислотой

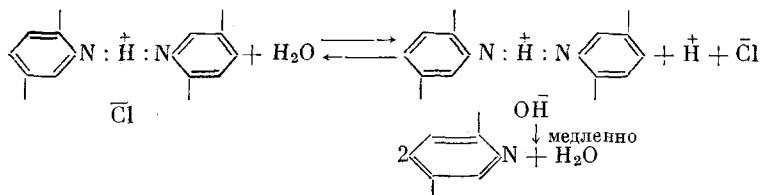
пропорциональной густоте спивок, то лучше всего спивает самая сильная кислота — соляная. Степень набухания образцов, экспонированных в других кислотах, располагается в порядке силы последних.

Скорость гелеобразования весьма велика (рис. 5, а) и в некотором интервале почти не зависит от толщины пленки. Это показывает, что спивающий агент обладает весьма высокой скоростью диффузии, что понятно, если им является протон.

Как показали анализы, помещенная в раствор кислоты пленка сополимера адсорбирует несколько больше протонов, чем анионов кислоты. Точно так же вымывание адсорбированных пленкой анионов осуществляется довольно легко, а для удаления спивающих протонов необходимо кипячение пленки в присутствии сильных нуклеофильных реагентов. С увеличением концентрации кислоты расхождение между поглощением протонов и анионов уменьшается, что было показано анализами на

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислот на 1 M растворах
1 — фосфорная; 2 — серная; 3 — азотная;
4 — соляная кислота

сульфат-ион¹. Возможно, в этих процессах известную роль играет равновесие:



¹ Структурированные пленки должны обладать ионообменными свойствами.

С повышением температуры адсорбция кислоты пленкой возрастает, однако содержание трехмера понижается (рис. 5, б). Очевидно, при повышении температуры, благодаря увеличению энергии колебания цепей полимера, прочность части межмолекулярных связей оказывается недостаточной, чтобы противостоять этим колебаниям.

После обработки образцов сополимера растворами солей сильных кислот (CuCl_2 , CuSO_4 , Na_3PO_4 , NaHPO_4 , NaH_2PO_4 и т. д.) не было замечено появления новых свойств.

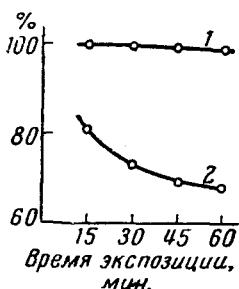


Рис. 3

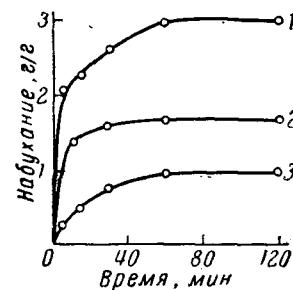


Рис. 4

Рис. 3. Вымывание аниона кислоты и понижение содержания трехмера при обработке водой сополимера, структурированного фосфорной кислотой

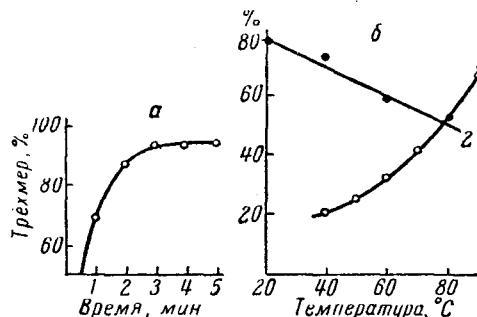
1 — удаление аниона, %; 2 — содержание трехмера, %

Рис. 4. Набухание в бензole образцов, обработанных кислотами 1 M концентрации

1 — фосфорной; 2 — азотной; 3 — соляной

Все вышеизложенное позволяет принять следующий механизм межмолекулярной спивки исследуемого сополимера: кислоты дают соли за счет пиридиновых колец, а затем образуется прочная водородная связь за счет протонов, равным образом связанных с двумя атомами азота. В результате образуются устойчивые ионы, подобные, например, иону HF_2^- . При спивании двухосновными кислотами возможно, кроме того, и образование солевых связей.

Рис. 5 Зависимость степени превращения: а — от времени экспозиции в 0,5M соляной кислоте; б — от температуры
1 — привес за счет поглощения кислоты, %;
2 — содержание трехмера, %



Реакции сополимера СКМВП-40¹ изучали в пленках толщиной не более 200 μ во избежание влияния диффузии. Очистка пленки от поверхностноактивных веществ (экстракцией ацетоном) не влияет на превращения сополимера.

Во всех случаях, кроме приведенного на рис. 5, б, обработку пленок кислотами проводили при 20° и сушили до постоянного веса при 90°. Содержание трехмера определяли экстракцией бензолом в аппарате Сокслета. Параллельно всегда экстрагировали необработанный исходный образец, служивший показателем полноты экстракции.

Набухание в бензole проводили в обычных приборах для объемного набухания. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14.

¹ Латекс любезно предоставлен нам Э. К. Даэарянц и В. Л. Цайлингольд, за что авторы пользуются случаем принести им свою благодарность.

Поглощение пленкой кислоты из водного раствора определяли титрованием кислотной ванны до и после обработки, а также взвешиванием просушенного образца.

Выводы

1. Исследовано действие кислот на сополимер дивинила и метилвилизопиридина.
2. Показано, что при этом происходит резкое изменение свойств полимера, связанное, по-видимому, с образованием трехмера.
3. Предложен механизм трехмерного превращения, основанный на предположении об образовании водородных мостиков между пиридиновыми кольцами молекул сopolимера.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
22 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Ringsdorf, G. Greber, *Macromolek. Chem.*, **31**, 50, 1959; Экспресс-информация, вып. 3, № 38 и 40, 1959.
2. Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Е. И. Тинякова, А. Е. Калаус, З. А. Корюшенко, Каучук и резина, 1957, № 3, 54.

ON THE MECHANISM OF FORMATION AND REVERSIBILITY OF THREE-DIMENSIONAL POLYMERS CONTAINING THE PYRIDINE RING.

I. MECHANISM OF THE THREE-DIMENSIONAL CONVERSION

I. S. Okhriemenko, A. A. Petrov, V. V. Verkholantsev

S u m m a r y

It has been shown that on treatment with acid of sufficient strength the films of pyridine-containing copolymer SKMVP-40 acquire a number of novel properties (insolubility, high strength characteristics, etc.) It has been assumed on the basis of spectroscopic and other data that the three-dimensional conversion is due to the formation of sufficiently strong hydrogen bonds with the participation of the pyridine ring nitrogen. The cross-linked polymer passes into the soluble state under the influence of alkaline agents.