

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 10

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

#### II. ПРЕВРАЩЕНИЕ ТРЕХМЕРА В ЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИМЕР

*B. B. Верхоланцев, И. С. Охрименко*

В предыдущем сообщении были приведены условия и доказательства образования между линейными молекулами пиридинсодержащего сополимера СКМВП-40 (40 вес. ч. 2-метил-5-винилпиридина и 60 вес. ч. дивинила, содержание азота 5,04 %) специфической водородной связи, благодаря чему сополимер приобретает свойства, характерные для трехмерного состояния [1]. Было также высказано предположение, что этот новый тип водородной связи может быть разрушен действием некоторых нуклеофильных реагентов, после чего превращенный сополимер лишается отмеченных выше свойств. Поскольку на свойства полимера влияет присутствие в нем неорганических ионов, а не только особенности трехмерной структуры, достаточной характеристикой исчезновения межмолекулярных связей («расшивания») наряду с характеристикой конечных продуктов расщепления могут служить изменения растворимости, набухания и прочности пространственного полимера.

Возможность разрушения пространственной сетки и превращения трехмера в линейный полимер зависит как от химического характера межмолекулярных связей, так и от доступности их для реагента [2]. Последнее в значительной степени определяется густотой сшивок и условиями ведения процесса. Известную роль должна играть и гидратация полярных групп сополимера\*.

Выяснению особенностей перевода трехмера в линейный полимер и посвящена данная часть работы.

Для разрушения межмолекулярных связей в нашем случае применялись водные и спиртовые растворы щелочи (КОН). При этом обработку пленок трехмера (различной глубины превращения) щелочью производили при различной температуре и при разной степени предварительного набухания их в растворителях. Почти во всех опытах использовали исходный сополимер СКМВП-40 в виде пленок толщиной до 200  $\mu$ . Пленки обрабатывали кислотой, промывали в течение 4—5 мин. и высушивали при 80—90°. Высушенную пленку помещали в раствор щелочи (иногда предварительно в растворитель) и затем отмывали и сушили. Содержание линейного и пространственного полимеров определяли экстракцией пленок в аппарате Сокслетта.

Найдено, что при комнатной температуре водные растворы щелочи в пределах от 0,1 до 5,0 н. не вызывают заметных изменений свойств исходного трехмера (вне зависимости от глубины его превращения). Лишь при 80—100° наблюдается некоторое разрушение пространственной сетки поли-

\* Нужно отметить, что уже после передачи нашего первого сообщения в печать появилась работа Джордана и Курашева [3], также указывающая на возможность межмолекулярного взаимодействия пиридинсодержащих полимеров в водных растворах под влиянием одноосновных кислот. Авторы склонны признать существование триплетного иона, причем межмолекулярная связь в этом случае осуществляется анионом кислоты, что для полимеров в конденсированном состоянии, по нашему мнению, маловероятно.

мера в водной среде и еще более сильное — в щелочной (кривые 1 и 2, рис. 1). Расщепление трехмера в водном растворе щелочи имеет некоторый практический предел, после чего процесс сильно замедляется. Это явление можно отнести за счет нерегулярности строения трехмерной сетки, в результате чего связи оказываются термодинамически неравноценными.

Более того, как показывает рис. 2, удаление из пленки трехмера всей

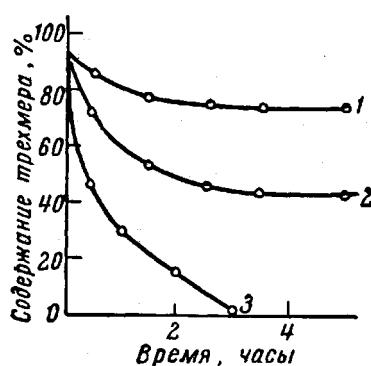


Рис. 1

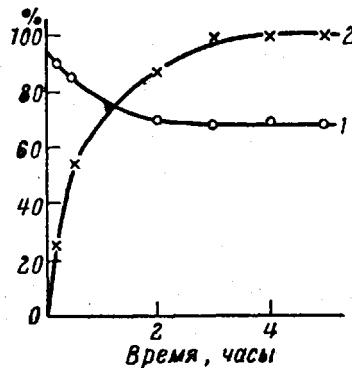


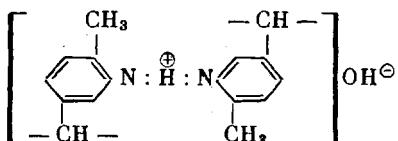
Рис. 2

Рис. 1. Расщепление трехмера СКМВП-40 при кипячении:  
1 — в воде; 2 — в 0,5 н. водном KOH; 3 — в 0,5 н. спиртовом KOH. (Трехмер получен действием в течение суток 0,7 н. раствора соляной кислоты)

Рис. 2. Кинетика удаления из пленки кислоты и сохранность трехмера при кипячении в водном 0,1 н. KOH:

1 — содержание трехмерного полимера; 2 — количество удаленной из пленки кислоты. (Трехмер, получен действием в течение суток 0,7 н. раствора соляной кислоты)

титруемой кислоты также не сопровождается полным уничтожением трехмерной структуры\*. По-видимому, как указывалось нами ранее [1], трехмер частично устойчив в виде структуры:



К этому надо добавить, что количество трехмера в не содержащем аниона кислоты полимере существенно не изменяется даже после трехчасового нагревания при 150°, т. е. выделение воды не происходит. Вместе с тем спиртовой раствор щелочи (той же концентрации, что и водный, —0,5 н.) при кипячении гораздо активнее разрушает межмолекулярную связь (кривая 3, рис. 1). При этом трехмер полностью переходит в растворимое состояние (в бензоле, бутаноле, циклогексаноле и др.); иначе говоря, имеет место полное обращение трехмера.

В подтверждение этого показано, что величина характеристической вязкости предварительно обработанного 0,7 н. соляной кислотой и обращенного 0,5 н. спиртовой щелочью сополимера равна 0,0488 и близка к значению вязкости исходного сополимера (0,0436). Кроме того, пленки обращенного сополимера имеют прочность на разрыв около 15 кГ/см<sup>2</sup>, т. е. совпадающую с прочностью исходного сополимера. Напряжение релаксирует до нуля в течение короткого времени.

Такую особенность действия спиртовой щелочи, по-видимому, можно отнести за счет напряжения межмолекулярной связи, вызванного набуха-

\* Баланс присоединенной и удаленной из пленки кислоты сходился в пределах погрешностей при взвешивании и титровании.

нием трехмера в этиловом спирте [4]. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, этанол вызывает более сильное набухание структурированного полимера, чем вода, поэтому действие спиртового раствора щелочи более

Таблица 1

**Относительная активность растворителей в отношении СКМВП-40, предварительно обработанного 0,7 н. раствором соляной кислоты в течение суток**

Растворитель	Относительная активность	Растворитель	Относительная активность
Хлороформ	1,0	Вода	0,248
Циклогексанол	0,590	Бензол	0,238
Бутанол	0,476	Петролейный эфир	0,183
Изопропанол	0,277	Бутилацетат	0,164
Этанол	0,268	Ацетон	0,150

эффективно. Возможно, сказывается и влияние в случае воды более плотной экранирующей гидратной оболочки.

Проверка показала, что растворители, обусловливающие более сильное набухание полимера, чем вода, ускоряют процесс его нуклеофильного расщепления, а остальные растворители замедляют (здесь использовался также способ предварительного воздействия растворителя на пленки полимера толщиной до 50 мкм).

Представленные данные указывают, что степень набухания имеет решающее влияние на напряжение водородной связи и, следовательно, на ее прочность. Трудность разрыва этой связи в водных растворах щелочи заставляет считать, что главным при этом является не наличие агента, способного асимилировать протон, поскольку таковой в той или иной форме в трехмере присутствует, а ослабление самой связи  $\text{N}^{\oplus} : \text{H} : \text{N}^{\ominus}$  и ее доступность. Только при этих условиях может проявиться концентрационный фактор, и в избытке гидроксильных ионов указанная связь разрушается, что и имеет место в спиртовых растворах щелочи. К тому же образцы СКМВП-40, обработанные сильно разбавленным раствором соляной кислоты (0,1 н), нацело растворяются в растворителях, более активных, чем изопропанол. В данном случае растворитель настолько сильно ослабляет и без того относительно редкие межмолекулярные водородные связи, что они разрываются без участия избытка нуклеофильного реагента. Аналогичное явление наблюдалось и для некоторых слабых вулканизаторов [5]. В то же время образцы сополимера, структурированные с помощью более концентрированных растворов соляной кислоты (например, 0,7 н.), вообще не растворяются ни в одном из примененных нами растворителей, а только набухают в них. Здесь, по-видимому, сказывается влияние густоты сшивок.

Аналогичные результаты были получены на образцах СКМВП-40, обработанных серной и фосфорной кислотами. При кипячении пленок, структурированных фосфорной кислотой, со спиртовой щелочью удавалось получить не только полностью растворяющийся в бензоле полимер, но и выделить извлеченный из пленки анион в виде соли. В случае серной и соляной кислот выпадение солей не наблюдалось; по-видимому, это объясняется большей растворимостью сульфата и хлорида калия в этой системе.

Обнаруженная зависимость растворимости и устойчивости превращенных полимеров от концентрации соляной кислоты, действовавшей на пленку СКМВП-40, была проверена дополнительно рядом опытов. Для этого пленки погружали на 1 час в кислоты различной концентрации, промывали и сушили до постоянного веса при 85°. Затем для удаления анионов

образцы выдерживали двое суток в холодной воде; после этого одну часть образцов сразу экстрагировали бензолом, а другую предварительно кипятили в течение часа в водном 0,5 н. растворе щелочи (КОН). Полученные данные представлены в табл. 2. Как и в предыдущих случаях, наблюдается уменьшение содержания трехмера, т. е. частичное «расшивание» при кипячении его в водном растворе щелочи.

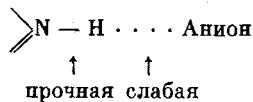
Таблица 2

**Зависимость содержания трехмерного полимера от условий его образования и расщепления**

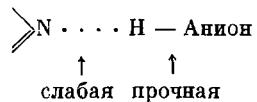
Действующая на линейный полимер кислота и ее концентрация	Вес образцов, г		При-вес, %	Вес образцов, г		Осталось в исходной щелоче, %
	до	после		после обработки КОН	после экстракции	
	воздействия кислоты					
Соляная кислота 0,1 н.	0,1679	0,1729	3,0	Не обрабатывали	0,1534	91,3
	0,1160	0,1193	2,8	То же	0,0922	82,5
	0,0992	0,1017	2,6	0,0819	0,0514	51,8
	0,2186	0,2241	2,6	0,1693	0,1124	50,2
Соляная кислота 0,7 н.	0,1021	0,1075	5,3	Не обрабатывали	0,0792	77,5
	0,1734	0,1833	5,6	То же	0,1512	87,3
	0,1104	0,1163	5,3	0,0971	0,0691	62,5
	0,1217	0,1288	5,7	0,1115	0,0700	57,6
Серная кислота 2,47 н.	0,0960	0,1122	19,4	Не обрабатывали	0,0840	89,3
	0,1312	0,1563	19,2	То же	0,1086	82,8
	0,1200	0,1446	20,4	0,1054	0,0745	62,1
	0,1064	0,1280	20,2	0,0911	0,0620	58,2

Эти и некоторые другие факты могут служить предпосылкой для создания приближенного представления о процессах, происходящих при действии на сополимер кислот и щелочи. При обработке СКМВП-40 раствором кислоты наряду с образованием поперечных связей происходит также образование солей, частичное их растворение в воде и гидролиз. Благодаря этому в полимере присутствуют вместе с водородными комплексами ионы пиридиния, координирующие анион кислоты или гидроксил, а также свободные пиридиновые кольца. Очевидно, должна существовать определенная разница между поглощением сополимером сильных и слабых кислот, так же как одноосновных и многоосновных. В зависимости от силы кислоты возможны два взаимо обратных эффекта, т. е. более устойчивой будет либо та, либо другая связь:

а) для сильной кислоты



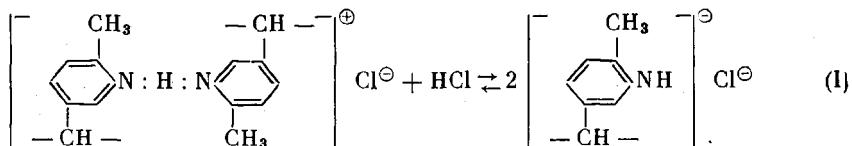
б) для слабой кислоты



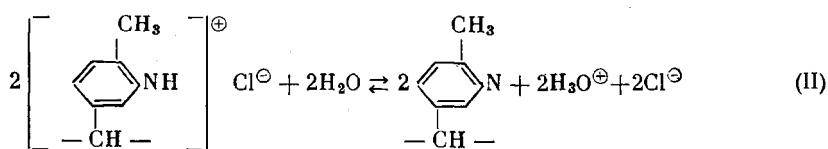
В случае слабой кислоты более вероятно образование в полимере солевой связи, а в случае сильной — водородной связи, так как существование ее тем вероятнее, чем более устойчив ион пиридиния. Многоосновные кислоты способны поэтому давать и солевую межмолекулярную связь. На этой основе эффект взаимодействия пиридинсодержащих сополимеров с различными кислотами можно свести к следующим случаям:

Кислоты	Одноосновные	Многоосновные
Сильные	Водородная связь	Водородная и солевая связь
Слабые	Трехмеризация нет	Солевая межмолекулярная связь

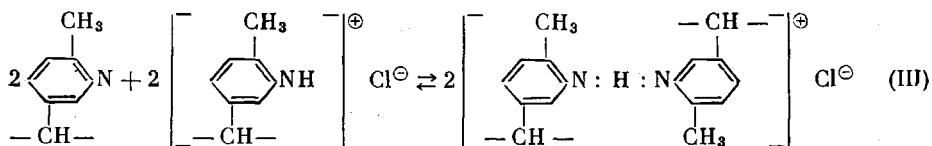
Учитывая приведенные выше экспериментальные данные, общая схема превращений может быть представлена в следующем виде: водородная межмолекулярная связь образуется при некотором критическом значении концентрации кислоты\*. Последующее увеличение концентрации кислоты в пленке сдвигает равновесие I в сторону образования пиридинийхлорида:



Это, в свою очередь, влечет за собой увеличение гидратной оболочки, т. е. рост набухания и соответствующее усиление гидролиза образующейся соли (II):

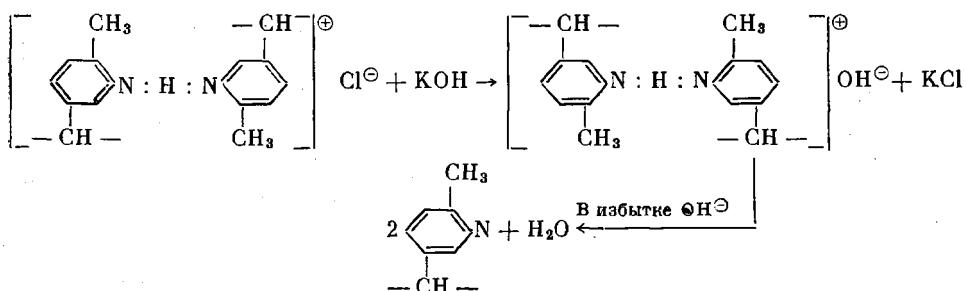


Но повышение концентрации свободных пиридиновых колец будет смещать равновесие в сторону образования поперечных водородных связей (III):



Поэтому с повышением концентрации кислоты набухание снова будет падать, так как создаются более густые сшивки.

Раскрытие водородной связи в щелочной среде может быть описано следующим уравнением:



Как подчеркивалось нами ранее, кроме избытка гидроксильных групп, для осуществления этой реакции необходима определенная доступность протона водородной связи для атаки нуклеофильного реагента, что создается предварительным набуханием сополимера и нагреванием.

Таким образом, приведенные уравнения позволяют приблизиться к объяснению поведения трехмеров СКМВП-40, полученных под воздействием кислот, а также особенностей расщепления их в присутствии нуклеофильных реагентов.

\* Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в следующем сообщении.

## Выводы

1. Изучен процесс перехода трехмеров, полученных действием некоторых сильных кислот на пиридинсодержащий сополимер СКМВП-40, в линейный полимер под влиянием воды и растворов щелочи.

2. Высказаны предположения о механизме процессов, протекающих как при образовании межмолекулярной водородной связи, так и при переводе таких трехмеров в линейный полимер.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
29 V 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Охрименко, А. А. Петров, В. В. Верхоланцев, Высокомолек. соед., 3, 724, 1961.
2. H. Ringsdorf, G. Greber, Makromolek. Chem., 31, 27, 50, 1959.
3. D. O. Jordan, T. Krigbaum, Polymer, 1, 202, 1960.
4. C. A. Гликман, Л. А. Роот, Коллоидн. ж., 18, 523, 1956.
5. И. Н. Ермоленко, М. И. Мазель, И. Ф. Ермоленко, Докл. АН СССР, 89, 505, 1953.

## MECHANISM OF THE FORMATION AND REVERSION OF THE THREE-

### DIMENSIONAL PYRIDINE-CONTAINING POLYMERS

#### II. CONVERSION OF THE THREE-DIMENSIONAL POLYMER INTO THE LINEAR POLYMER

*V. V. Verkholantsev, I. S. Okhrimenko*

#### S u m m a r y

The effect of water and alkaline solutions on the copolymer SKMVP-40 cross-linked with the aid of strong acids has been investigated. It has been shown that under certain conditions the lattice formed by salt, or specific hydrogen bonds (depending upon the strength and basicity of the acids) may be broken down. For this to take place it is important that the intermolecular bonds be accessible to the alkaline agent, this condition being brought about by subjecting the polymer to swelling in organic solvents and heating. Assumptions have been made regarding the mechanism of the reactions taking place both in the formation as well as in the rupture of the intermolecular bonds.