

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИОЛОВОЙ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Г. В. Хутарева, М. М. Яндарова, М. В. Шишкина

Одним из путей получения полимеров с системой сопряженных связей является полимеризация ацетилена и его производных. Наше внимание привлекли полимеры и сополимеры пропиоловой кислоты, $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{COOH}$ (ПК), в которых наличие карбоксильных групп и системы сопряженных двойных связей обуславливает появление в них свойств, характерных для полисопряженных полизэлектролитов. Изучение свойств полипропиоловой кислоты (ППК) позволило нам сделать вывод [1] о значительном влиянии системы сопряженных связей в молекуле ППК на реакционную способность COOH -групп. В связи с этим представляет интерес синтез сополимеров ПК с акриловой кислотой (АК), в которых участки сопряжения могут чередоваться с насыщенными участками.

Экспериментальная часть

Мономеры. ПК была получена окислением прошаргилового спирта хромовым ангидридом по описанной методике [2] (т. кип. $65^\circ/15 \text{ мм}$, $n_{D}^{20} 1,4330$); АК была очищена перегонкой в вакууме, для работы использовали фракцию с т. кип. $48,5^\circ/15 \text{ мм}$, $n_{D}^{20} 1,4224$.

Для синтеза сополимеров АК и ПК мы использовали метод радиационного инициирования (γ -излучение Co^{60}) в твердой фазе, поскольку в этом случае представлялось возможным получать сополимеры из мономеров, реакционная способность которых сильно различается [3]. Полимеризацию проводили при -78° . Мощность дозы и интегральная доза облучения составляли соответственно 150 р/сек и $1,3 \cdot 10^8 \text{ р}$. По окончании реакции из реакционной массы (отгонкой в вакууме) удаляли непрореагировавшие мономеры, а оставшийся полимерный продукт был разделен на ацетоновую фракцию и остаток.

Полипропиоловая и полиакриловая кислоты, полученные в аналогичных условиях, растворяются в воде, метаноле и диметилформамиде, но не растворяются в ацетоне.

Выделенная ацетоновая фракция сополимерного продукта растворима в воде, диметилформамиде и метаноле. Полимерный остаток в отличие от гомополимеров АК и ПК нерастворим в воде, диметилформамиде и метаноле, а лишь набухает в этих растворителях. Однако указанный продукт растворяется в растворах щелочей, что исключает предположение о том, что нерастворимость его в воде обусловлена образованием спиральных структур.

Радиационная сополимеризация пропиоловой и акриловой кислот в твердой фазе

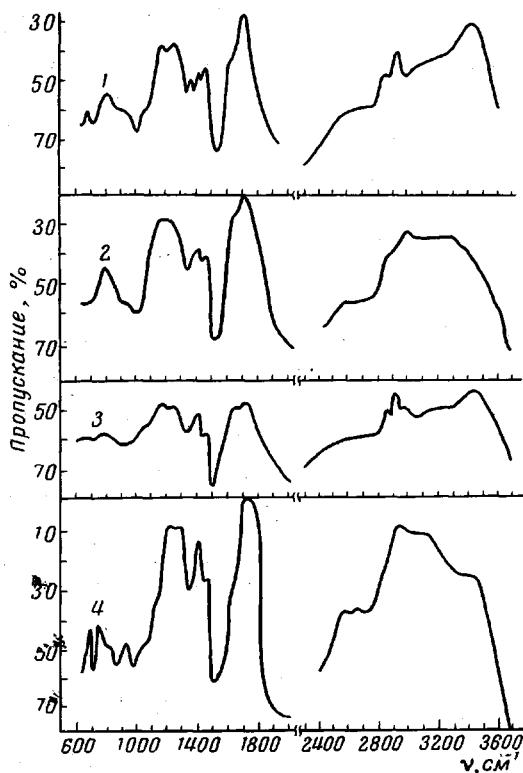
Сопо- лимер, №	Число молей		$M_{\text{ПК}}/M_{\text{АК}}$	Выход сопо- лиме- ра, вес. %	Элементар- ный состав, %		Концентрация ПМЦ, спин/г	Люминес- ценция $\lambda_{\text{макс.}}$, ммк
	ПК ($M_{\text{ПК}}$)	АК ($M_{\text{АК}}$)			C	H		
1	0,016	0,059	0,27	71,8	51,67 51,71	5,72 5,87	Нет сигнала	500
2	0,032	0,0440	0,70	45,3	51,81 52,01	5,34 5,37	$1 \cdot 10^{15}$	520
3	0,050	0,030	1,70	10,9	51,76 52,03	4,84 4,70	$1,7 \cdot 10^{15}$ (фракция, растворимая в ацетоне) $2,8 \cdot 10^{15}$ (нерасторимая фракция)	555
4	0,080	0	—	8,5	52,12 52,19	3,22 3,30	$8,7 \cdot 10^{16}$	555 640
5	0	0,075	—	85	48,84 48,96	5,86 5,75	Нет сигнала	480

Таким образом, выделенные ацетоновая фракция и остаток являются сополимерами ПК и АК. Для снятия ИК-спектров использовали спектрофотометр UR-10 с щелевой программой 4. Образцы таблетировали с бромистым калием: 0,001 г вещества на 0,2 г КBr. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре типа РЭ-1301 при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

В таблице приведены условия полимеризации и свойства полученных сополимеров.

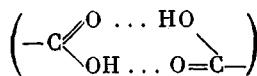
Сополимеры АК и ПК представляют собой парамагнитные порошкообразные вещества от желтого до красно-коричневого цвета, что свидетельствует о наличии в них блоков с системой сопряженных связей. Углубление окраски сополимера нарастает с увеличением содержания про-пиоловой кислоты в исходной мономерной смеси. В ИК-спектрах (рисунок) полоса валентного колебания группы



ИК-спектры сополимеров ПК + АК:

1—3 — нерастворимые фракции сополимеров, 4 — растворимая фракция сополимера 3 (см. таблицу)

$\text{C}=\text{O}$ имеет широкий и сложный контур за счет того, что в сополимере представлены как ПК, так и АК, а также вследствие того, что кислотные звенья существуют не только в димеризованной форме



но и в виде ассоциатов за счет гидроксильных групп.

Валентным колебаниям гидроксильных групп димеров соответствует полоса $2400-2700 \text{ cm}^{-1}$, а ассоциатам типа $\text{OH} \dots \text{OH}$ и

$\text{C}=\text{O} \dots \text{HO}$ — область поглощения $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$.

Валентное колебание

$\text{C}-\text{O}(\text{H})$ карбоксильных групп локализовано в интервале $1100-1300 \text{ cm}^{-1}$ и проявляется в виде двойной полосы, более высокочастотный максимум которой относится к $\text{C}-\text{O}$ -связи ПК. Рассмотренные полосы, однако, не могут служить для качественной оценки соотношения ПК и АК в сополимере вследствие их значительного перекрывания. Некоторое представление о составе сополимеров может быть получено из рассмотрения интенсивности полос поглощения, характеризующих деформационные колебания водородных атомов при $1405-1415$ (для звеньев ПК) и при 1460 cm^{-1} (АК). Рисунок иллюстрирует увеличение содержания ПК и соответственное уменьшение АК в сополимерах 1—4. Одновременно с увеличением интенсивности полосы 1405 cm^{-1} происходит усиление плеча 1630 cm^{-1} , соответствующее системе $-\text{C}=\text{C}-$ сопряженных связей.

В сополимерах присутствуют длинные и короткие блоки (рисунок), причем наиболее распространены короткие участки сопряжения. Отсут-

ствие полной димеризации карбоксильных групп во фрагментах ПК и АК свидетельствует в пользу блочной структуры сополимера.

Таким образом, рассмотрение ИК-спектров сополимеров ПК и АК показало, что образуется блочный полимер, в котором осуществляется сильное межмолекулярное взаимодействие за счет водородных связей различного типа.

По-видимому, этим можно объяснить тот факт, что в отличие от гомополимеров сополимеры АК и ПК нерастворимы в воде и метаноле.

Интересно отметить, что подобное явление наблюдали Харди с сотр. [3] при радиационной сополимеризации акриламида с акриловой кислотой в твердой фазе. Полученный ими сополимер акриламида с акриловой кислотой в отличие от соответствующих гомополимеров не растворялся в воде.

Как указывалось выше, сополимеры АК и ПК были разделены на растворимые и нерастворимые в ацетоне фракции. ИК-спектр растворимой фракции, приведенный на рисунке, свидетельствует о том, что эта фракция представляет собой сополимер, обогащенный ПК. Это вытекает из сопоставления интенсивностей полос 1410 и 1455 см^{-1} , обусловленных наличием в сополимере соответственно звеньев ПК и АК. Следует указать также, что согласно спектрам люминесценции и интенсивности сигнала ЭПР растворимая фракция характеризуется наличием более длинных блоков сопряжения, чем нерастворимая в ацетоне фракция, даже в случае избыточного содержания АК в исходной мономерной смеси.

Сравнение ИК-спектров сополимеров 1—4, полученных из мономерных смесей разного состава, показало, что увеличение доли ПК в исходной мономерной смеси способствует образованию сополимера с большим содержанием ПК. Следствием этого может быть образование более длинных блоков ПК с сопряженными связями.

Ранее нами было показано [4], что для оценки величины эффективного сопряжения в полимерах можно использовать данные спектров люминесценции. Чем больше длина блока полисопряжения, тем в более длинноволновую область смещена максимум полосы люминесценции.

Смещение для сополимеров $\lambda_{\text{макс}}$ от 500 до 555 мкм , как следует из таблицы, по-видимому, свидетельствует о том, что увеличение содержания пропиоловой кислоты в мономерной смеси приводит к образованию сополимеров с большей величиной блока с системой сопряженных связей. Углубление цвета и возрастание концентрации неспаренных электронов может быть следствием как увеличения числа блоков с системой сопряженных связей, так и увеличения эффективной длины самого блока сопряжения.

Выводы

1. Осуществлена радиационная сополимеризация пропиоловой кислоты с акриловой в твердой фазе.

2. Сополимеры пропиоловой кислоты с акриловой характеризуются наличием блоков с системой сопряженных связей, длина которых в значительной мере определяется составом исходной мономерной смеси.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
16 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Хутарева, О. В. Орлова, Б. Э. Давыдов, Л. И. Богуславский, Высокомолек. соед., A9, 772, 1967.
- W. Wolf, Chem. Ber. 86, 735, 1953.
- G. Hardy, L. Nagy, J. Polymer Sci., C16, 2667, 1967.
- Э. А. Силинь, А. Я. Экмане, Г. В. Хутарева, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A10, 1786, 1968.