

—GG — конформаций при больших значениях степени вытяжки объясняется прохождением релаксационных процессов, связанных с наличием разрывов молекулярных цепей во время вытяжки.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

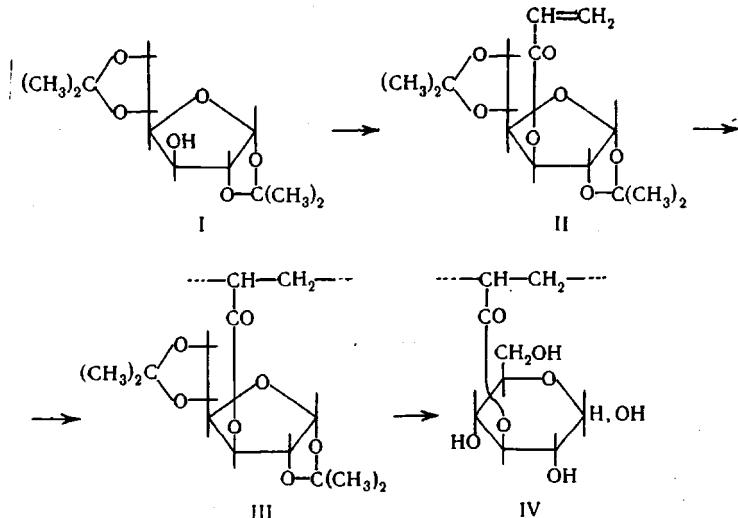
1. Н. И. Шишкин, М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Физика твердого тела, 5, 3453, 1963.
2. М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Н. И. Шишкін, Физика твердого тела, 6, 3636, 1964.
3. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегрен, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
4. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
5. B. E. Read, R. S. Stein, Macromolecules, 1, 116, 1968.
6. И. И. Новак, В. И. Веттегрен, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
7. С. И. Велиев, Диссертация, 1970.

УДК 541.64:547.918

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОГО ЭФИРА *D*-ГЛЮКОЗЫ

Б. Назиров, Е. П. Чернева, | В. А. Каргин

В последние годы внимание исследователей привлекают синтез и полимеризация непредельных производных углеводов. Были синтезированы виниловые и акриловые производные моносахаридов [1] и получены полимеры, обладающие свойствами, отличными от природных полисахаридов. Акриловые эфиры *D*-галактозы [2] и *D*-глюкозы [3] были получены переэтерификацией моносахарида этилакрилатом в присутствии изопропилитаната. Этерификация моносахаридов акрилоилхлоридом в присутствии третичных аминов [2] не дала положительных результатов. В данной работе была предпринята попытка синтеза акрилового эфира *D*-глюкозы действием акрилоилхлорида на ди-*O*-изопропилиденглюкозу в присутствии неорганического основания. Осуществлена полимеризация полученного мономера по радикальному механизму и гидролиз изопропилиденовых защитных групп полимера по схеме



3-О-акрилоил-ди-О-изопропиленглюкоза (II) была получена с 65%-ным выходом этерификацией ди-О-изопропиленглюкозы (I) акрилоилхлоридом в присутствии 5 н. раствора едкого натра. Мономер легко полимеризовался в блоке и в растворе бензола в присутствии радикального инициатора динитрила азобisisомасляной кислоты (ДАК), а также при действии γ -излучения.

При полимеризации, инициированной ДАК (табл. 1), выход полимера и его молекулярный вес увеличиваются с ростом концентрации мономера

Таблица 1

Полимеризация II в растворе бензола в присутствии ДАК при 70°

Концентрация мономера в растворе, %	Концентрация ДАК, % от веса мономера	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	Молекулярный вес полимера
20	0,11	6	10,1	16 500
30	0,11	6	19,7	13 800
40	0,11	6	25,8	17 800
50	0,11	6	30,9	19 000
60	0,11	6	—	35 200
80	0,11	6	33,4	41 700
100	0,11	6	47,4	Нерастворим
60	0,114	1	24,2	40 800
60	0,114	5	34,7	39 900
60	0,114	8	37,4	40 800
60	0,114	11	39,9	39 000
60	0,114	16	41,8	40 800

Таблица 2

Радиационная полимеризация II в растворе бензола под действием γ -излучения

Концентрация мономера в растворе, %	Интенсивность излучения, р/сек	Доза облучения, Мрад	Выход полимера, %	Молекулярный вес полимера
20	80	0,408	7,1	31 200
30	80	0,408	19,2	34 200
40	80	0,408	40,3	42 600
50	80	0,408	45,0	53 700
60	80	0,408	38,3	Нерастворим
80	80	0,408	51,3	»
100	80	0,408	49,8	»
40	33	0,238	13,0	85 400
40	33	0,475	38,7	79 300
40	33	0,713	40,7	59 300
40	33	0,950	46,8	69 200
40	24	0,408	17,9	80 900
40	100	0,408	37,1	52 400

в растворе. В случае блочной полимеризации образуется нерастворимый полимер как при химическом инициировании, так и при радиационной полимеризации, что, по-видимому, обусловлено спшиванием полимера. Сшивание акрилатов при блочной полимеризации было обнаружено и для полимера II [1].

Увеличение продолжительности полимеризации в растворе от 1 до 16 час. повышает выход полимера от 24,2 до 41,8%.

При радиационной полимеризации (табл. 2) с повышением концентрации мономера увеличивается выход полимера и его молекулярный вес. Начиная с концентрации мономера 60% и выше, образуется нерастворимый полимер.

С увеличением дозы и интенсивности облучения выход полимера растет, но молекулярный вес образующегося полимера уменьшается. По-видимому, происходит деструкция образующегося полимера при больших дозах и больших интенсивностях облучения.

Изопропиленовые защитные группы в поли-3-акрилоил-ди-О-изопропиленглюкозе (III) были удалены путем кислого гидролиза 1 н. соляной кислотой. Полученная поли-3-О-акрилоил-D-глюкоза (IV) имеет положительный угол вращения и обладает восстановительными свойствами, в отличие от исходного полимера, который имеет отрицательный угол вращения и не обладает восстановительными свойствами.

Экспериментальная часть

Ди-О-изопропиленглюкозу получали по методу Глена [4], выход 50%, $T_{пл} = 109^\circ$ (из циклогексана), $[\alpha]_D^{25} = -15,8^\circ$ ($c = 1 \text{ г}/100 \text{ мл}$, в хлороформе). По литературным данным $T_{пл} = 110-111^\circ$ (из лигроина), $[\alpha]_D^{25} = -13,5^\circ$ (в хлороформе).

Акрилоилхлорид был получен из акриловой кислоты и хлорангидрида бензойной кислоты [5], выход 54%, $T_{кип} = 75^\circ$. По литературным данным $T_{кип} = 75-76^\circ$.

3-О-акрилоил-ди-О-изопропиленглюкоза. В раствор, содержащий 5 г I в 15 мл ацетона, приливали 25 мл 5 н. раствора NaOH, при охлаждении до 0° и перемешивании в течение 1 часа приливали по каплям 5 мл акрилоилхлорида. Затем перемешивание продолжали еще 1 час, после чего медленно прибавляли 50 мл

воды. Образующийся продукт экстрагировали хлороформом, промывали водой и сушили над сульфатом натрия. Растворитель отгоняли при пониженном давлении в атмосфере инертного газа. Остаток — бесцветный вязкий сироп; выход 65%. Полученный продукт растворим в ацетоне, бензоле, дихлорэтане, хлороформе, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, петролейном эфире, эфире, спиртах, нерастворим в воде. $[\alpha]_D^{25} = -31,3^\circ$ ($c = 0,84 \text{ г}/100 \text{ мл}$, в хлороформе). В ИК-спектрах присутствуют, в отличие от I, полосы поглощения 1735 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1640 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) и отсутствуют полосы поглощения гидроксильных групп. Найдено, %: C 57,12; H 7,04. Вычислено, %: C 57,32; H 7,05.

Поли-3-О-акрилоил-ди-О-изопропиленглюкоза. Полимеризацию II проводили в растворе бензола, в присутствии ДАК при 70° под действием γ -излучения в вакууме. Полученный

полимер выделяли высаживанием метанолом из раствора полимера в бензоле. Полимер растворим в ацетоне, бензоле, хлороформе, диметилсульфоксиде, нерастворим в эфире, спирте и воде. $[\alpha]_D^{20} = -20,7^\circ$ ($c = 1 \text{ г}/100 \text{ мл}$, в бензоле). В ИК-спектрах отсутствует полоса поглощения 1640 см^{-1} , ответственная за двойные связи.

Поли-3-О-акрилоил-D-глюкоза. Суспензию, 2 г полимера III в 50 мл 1 н. HCl перемешивали при 100° с обратным холодильником в течение 2 час. Раствор нейтрализовали концентрированным раствором NaOH. Образующийся продукт очищали диализом в дистilledированной воде и лиофильно сушили. Полимер растворяется в воде, не растворяется в спирте, диоксане, ацетоне, бензоле, хлороформе и эфире. $[\alpha]_D^{20} = 45,5^\circ$ ($c = 1 \text{ г}/100 \text{ мл}$, в воде). Найдено, %: C 46,17; H 5,98.

Восстановительная способность, вычисленная на основе структуры IV, была определена периодатным окислением по методу Сомаги [6] и составляла 98%.

Определение молекулярного веса полимера III. Для определения зависимости молекулярного веса от характеристической вязкости была выделена узкая фракция полимера III дробным осаждением метанолом из раствора полимера в бензоле. Молекулярный вес фракции определяли эбулиоскопическим методом на приборе Хитачи, модель 115. Характеристическую вязкость фракции определяли при 25° в бензоле. Значения $\lg M$ и $\lg [\eta]$ приведены на рисунке. По данным опыта была найдена зависимость между молекулярным весом и характеристической вязкостью в следующем виде:

$$[\eta] = 1,122 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,4}$$

Молекулярные веса полимера III, вычисленные по данным вязкости, приведены в табл. 1, 2.

Выводы

1. Синтезирована 3-О-акрилоил-ди-О-изопропиленглюкоза и получен полимер на основе этого мономера методом радикальной полимеризации.

2. Кислотным гидролизом защитных групп получен полиакриловый эфир D-глюкозы.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Д. Я. Карпова

Поступила в редакцию
8 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

- W. A. P. Black, E. T. Dewar, D. Rutherford, J. Chem. Soc., 1963, 4433.
 - T. P. Bird, W. A. P. Black, J. A. Colgothoun, E. T. Dewar, D. Rutherford, J. Chem. Soc., C21, 1913, 1966.
 - E. E. Fisher, J. L. Harper, Пат. США 3103508, 1963; Chem. Abstrs., 60, 3080, 1964.
 - Методы химии углеводов, под ред. Н. К. Кочеткова, изд-во «Мир», 1967, стр. 165.
 - G. H. Stempel, R. P. Cross, R. P. Mariella, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2299, 1950.
 - J. Kimura, K. Hirai, Makromolek. Chem., 58, 232, 1962.

УДК 541.64:539.374:54-142

ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ

Ю. М. Сивергин, С. К. Орджоникидзе, А. М. Миржалаев

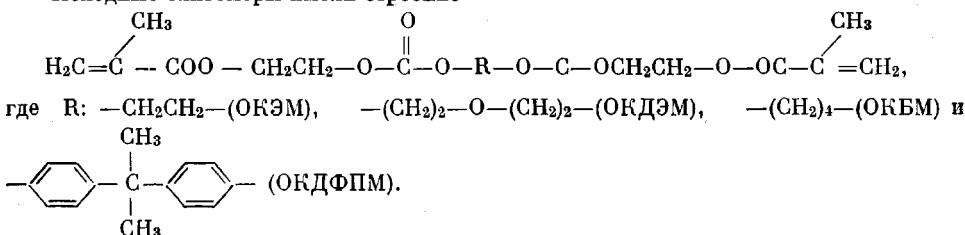
Ранее [1] было описано поведение сетчатых полимеров олигокарбонат-метакрилатов (ОКМ) в режиме одноосного растяжения при различных скоростях деформирования, определены твердость, удельная ударная вязкость и другие механические свойства.

Представляло интерес исследовать релаксационные свойства полимеров ОКМ в зависимости от их строения.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны полимеры а, ω -диметакрилат-
(бис-этиленгликолькарбонат) этиленгликоля (ОКЭМ), -диэтенгликоля (ОКДЭМ),
-бутандиола-1,4 (ОКБМ) и -дифенилолпропана (ОКДФПМ).

Исходные олигомеры имели строение



Полимеризацию проводили в присутствии окислительно-восстановительной системы (гидроперекись кумола — пятиокись ванадия) по ступенчатому режиму: 1 сутки — при комнатной температуре, 25–30 час. — при 140°.

Динамические свойства полимеров ОКМ изучали методом свободных колебаний [2] в интервале температур $-20 - 180^\circ$ на брусках размером $2.3 \times 20 \times 120$ мм.

Результаты и обсуждение

Из осциллограмм находили динамический модуль упругости G' и декремент затухания Δ .

В стеклообразном состоянии значения модуля упругости падают в ряду полимеров ОКЭМ > ОКДЭМ > ОКДФПМ > ОКБМ и имеют слабую зависимость от температуры (рисунок, а).