

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968.
2. N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, London — New York, 1967.
3. И. И. Переpeчко, Л. А. Квачева, Л. А. Ушаков, А. Я. Светов, В. А. Гречишкina, Пласт. массы, 1970, № 8, 43.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., A9, 1325, 1967.
5. I. Plazek, M. M. Vrgapskem, J. W. Berge, Trans. Sol. Rheol., 2, 39, 1958.
6. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., A10, 2642, 1968.

УДК 541.64:547.538.3

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ОЛИГОМЕРОВ *n*-ДИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛА

*P. M. Насирова, А. Н. Виноградов, Е. А. Мушина,
М. В. Шишикина, Б. А. Кренцель, В. А. Беляев*

Мономеры диалкенилароматического ряда широко используются в синтезе сетчатых полимеров. Ранее была показана [1] возможность структурирования олигомеров *n*-дизопропенилбензола (ДИПБ) со стиролом и *α*-метилстиролом. Авторы работы [2] рассматривают сополимеризацию *m*- и *n*-дивинилбензола со стиролом как трехмерную полимеризацию. Под влиянием катализаторов катионного типа ($TiCl_4$, $SnCl_4$) осуществляется полимеризация ДИПБ в насыщенные и ненасыщенные полимеры, содержащие бензольные кольца в основной цепи [3]. Нами исследована полимеризация ДИПБ по анионному механизму с использованием в качестве инициатора *n*-бутиллития. Получение индивидуальных полифункциональных олигомеров ДИПБ может представить интерес для регулируемого синтеза сетчатых полимеров.

Синтез ДИПБ осуществляли методом жидкофазного окисления *n*-дизопропилбензола до (*α* — *α'*)-диоксидизопропенилбензола с последующей дегидратацией последнего в ДИПБ.

Полученный ДИПБ, по данным хроматографического анализа, был 100%-ной чистоты.

Полимеризацию ДИПБ проводили в тетрагидрофуране и в бензоле при 20—40° и мольных отношениях мономер : инициатор от 4:1 до 90:1 в атмосфере очищенного аргона. *n*-Бутиллитий синтезировали по методу [4], а содержание его в растворе определяли методом двойного титрования [5].

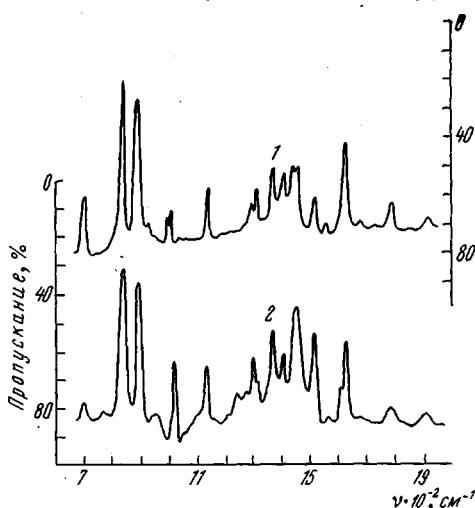
Интенсивное вишневое окрашивание раствора, характерное для анионной полимеризации, свидетельствовало об образовании «живых» полимерных цепей. Конверсия мономера достигала 100%.

Бромное число полимера, определенное по способу Мак-Иллина, составляет 65, что свидетельствует о наличии ~ 50% непрореагировавших изопропенильных групп на исходном мономере. Молекулярные веса олигомеров, определенные криоскопическим методом, были равны 500, 950, 1600. Термическое разложение поли-*n*-дизопропенилбензола (ПДИПБ), проведенное в аргоне, характеризовалось максимумом основного разложения при 260—280°*. Структуру получаемых олигомеров определяли методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре ДИПБ (рисунок, кривая 1) наблюдаются полосы, соответствующие всем элементам структуры молекулы. Полосы 845 и

* Выражаем благодарность З. С. Смуткиной за проведение гравиметрического исследования ПДИПБ.

710 cm^{-1} , из которых первая является наиболее характерной, определяют 1,4-замещение бензольного кольца. Интенсивная полоса 890 cm^{-1} характеризует неплоское водородное колебание атомов винилиденовых групп, соответствующее плоское колебание наблюдается на 1410 cm^{-1} . В спектре присутствует также довольно интенсивная полоса 1785 cm^{-1} первого обертона неплоского колебания водородных связей группы $\text{C}=\text{CH}_2$. Валентное колебание изопропенильной группы представлено слабой полосой

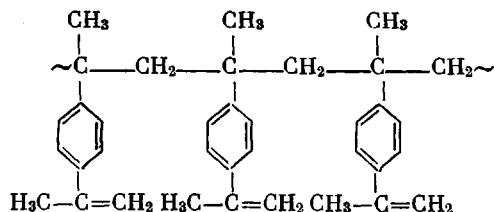


ИК-спектры ДИПБ (1) и олигомера (2)

выбор полос обусловлен тем, что в области 1600—1800 cm^{-1} учет фона при расчете оптической плотности значительно проще, чем в интервале 800—900 cm^{-1} , а также и тем, что из-за высокой интенсивности полос 840—890 cm^{-1} значительно снижается точность расчета относительных оптических плотностей. На полосу 1785 cm^{-1} , выбранную для расчета, накладывается одна из полос обертонов колебаний C—H ароматического ядра, однако, его интенсивность пренебрежимо мала.

Значения D_{1785}/D_{1620} ДИПБ и олигомера, полученного при соотношении мономер: инициатор = 10, равны 0,245 и 0,149 соответственно; последняя цифра отвечает в среднем 1,21 связи C=C, приходящейся на одно ароматическое кольцо в олигомере.

Таким образом, изменение интенсивности обертонной полосы связи C=C (1785 cm^{-1}) относительно валентной полосы 1620 cm^{-1} неизменно присущего *пара*-замещенного бензольного кольца показывает, что в полимеризации участвует лишь одна из двух изопропенильных групп



В пользу этого соображения говорит также сохранение в спектре олигомера наиболее интенсивных полос 890 и 1410 cm^{-1} , характеризующих изопропенильные группы.

Следовательно, после присоединения *n*-бутиллития к одной из этих групп, реакционная способность оставшейся изопропенильной группы не эквивалентна таковой в исходном мономере.

1670 cm^{-1} . В спектре олигомера ДИПБ (рисунок, кривая 2), полученного при соотношении мономер: инициатор = 10, наблюдаются те же специфические для мономера полосы при некотором падении интенсивности полосы 890 cm^{-1} , практически полном исчезновении полосы валентного колебания связей C=C изопропенильных групп при 1670 cm^{-1} .

В связи с тем, что в полимере сохраняются 1,4-замещенные бензольные кольца, для оценки изменения количества изопропенильных групп при полимеризации были выбраны полосы 1620 cm^{-1} (индикатор бензольного кольца) и 1785 cm^{-1} (обертона колебания 890 cm^{-1} группы C=CH₂). Этот

Выводы

- Показано, что в полимеризации *n*-дизопропенилбензола под влиянием *n*-бутиллития участвует только одна изопропенильная группа.
- Методом ИК-спектроскопии изучена структура полимера *n*-дизопропенилбензола.

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

Поступила в редакцию
21 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Р. Г. Исмайлов, С. М. Алиев, Н. И. Гусейнов, Р. И. Гусейнов, Докл. АН АзербССР, 9, 11, 1968.
- Т. А. Апрова, Ю. Я. Бабушкин, Е. А. Гукасова, Е. В. Егоров, Г. В. Королев, С. В. Макарова, Б. Р. Смирнов, Т. М. Чернявская, Высокомолек. соед., A12, 1246, 1970.
- Ю. В. Митин, Н. А. Глухов, Докл. АН СССР, 115, 97, 1957; W. Cooper, J. Polymer Sci., 28, 118, 629, 1958.
- H. Gilman, W. Landham, E. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2327, 1940.
- H. Gilman, F. K. Cartledge, S. X. Synn, J. Organ. Chem., 1, 8, 1963.

УДК 547(64+135)

РОЛЬ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ИНСУЛИНОМ

Л. В. Дмитренко, Д. И. Островский, Г. В. Самсонов

Изучение взаимодействия синтетических спицых полиэлектролитов — ионообменных смол с физиологически активными веществами, в частности с белковым гормоном инсулином, представляет интерес для понимания механизма комплексообразования типа полиэлектролит — инсулин и выяснения физиологической роли и поведения этих комплексов в организме. Такого рода исследования требуют изучения условий получения обратимо диссоциирующих комплексов инсулина с синтетическими полиэлектролитами без нарушения нативной структуры белка.

За последние два десятилетия появилось много работ, касающихся взаимодействия инсулина с ионообменными смолами [1—9], откуда следует, что инсулин сорбируется в заметных количествах только на сильно набухающих ионитах, когда имеется возможность для диффузии инсулина внутрь зерна к сорбционным центрам. Для таких гелевых трехмерных полиэлектролитов проницаемость матрицы является определяющей при сорбции белковой макромолекулы, а сорбционное равновесие достигается очень медленно, учитывая относительно большой молекулярный вес белка. Незначительного увеличения емкости и улучшения кинетики сорбции инсулина можно достичь при сильном измельчении смолы за счет увеличения доступных сорбционных центров [6], однако эти изменения крайне малы и не решают проблему проницаемости. Поэтому основное усилие исследователей должно быть направлено на изучение роли физической и химической структуры синтетических спицых полиэлектролитов при взаимодействии с веществами белковой природы.

В данной работе рассматривается взаимодействие инсулина с различными типами гелевых ионитов, в том числе содержащими длиноцепные спивающие агенты, а также пористыми слабо набухающими сорбентами.

Ввиду того что существенную роль при образовании комплекса играет электростатическое взаимодействие между макромолекулой белка и матрицей сорбента, эксперименты по сорбции инсулина проводили при pH = 5,3 вдали от изоэлектрической точки инсулина. Инсулин сорбировали на карбоксильных и сульфокатионитах из растворов с pH = 2,5 и на анионитах при pH = 9,0.

Изучение сорбции инсулина проводили в статических условиях. Навески образцов смол по 20 мг и зернением $\leq 0,2 \text{ мм}$ помещали во флаконы и в каждый флакон добавляли по 10 мк раствора инсулина с концентрацией 0,5 мг/мл (использовали кристаллический инсулин, полученный на Ленинградском заводе медпрепаратов). Флаконы, закрытые полистиленовыми пробками, встряхивали в течение 16—18 час. и после отделения белковых растворов от ионитов инсулин в аналогичных условиях элюировали. Концентрацию инсулина в растворе определяли с помощью реактива Фолина [10].