

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ
ПОЛИ-4-ВИНИЛБЕНЗИЛПИРИДИНИЙХЛОРИДОВ
В РАСТВОРАХ**

***В. П. Торчилин, С. Л. Мкртычян, Ю. Э. Кирш,
И. М. Написов, В. А. Кабанов***

За последнее время появилось большое число работ, посвященных изучению свойств частично алкилированных поли-4-винилпиридинов (ПВП) [1—3]. При этом в качестве объекта исследования обычно использовался ПВП, полученный полимеризацией по радикальному механизму. Поскольку известно [4, 5], что конфигурация полимерной цепи существенно влияет на различные характеристики полимеров, было интересно изучить свойства продуктов алкилирования образцов ПВП с разной конфигурацией полимерной цепи. Недавно было показано [6], что макромолекулы ПВП, полученного по радикальному (ПВП-Р) и анионному механизмам (ПВП-А), имеют различный конфигурационный состав: макромолекула ПВП-Р содержит 6% изо-, 49% синдио- и 45% гетеро-триад, а макромолекула ПВП-А — 5% изо-, 59% синдио- и 36% гетеро-триад. В настоящем сообщении приводятся результаты сравнительных физико-химических свойств ПВП-Р и ПВП-А и ПВП, частично алкилированных бензилхлоридом (БХ).

Экспериментальная часть

4-Винилипиритин (ВП) и пропиленкарбонат очищали перегонкой в вакууме. Метanol и нитрометан сушили над BaO и перегоняли при 65 и 101° соответственно. БХ очищали пропусканием через слой хроматографической окиси алюминия. ПВП-Р получали радикальной полимеризацией в смеси нитрометана и метанола (1:6) с 40%-ной концентрацией мономера, в вакууме в запаянной ампуле при 60° с использованием в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты. ПВП-А получали анионной полимеризацией ВП в вакууме в обезвоженном ТГФ при —60° с использованием в качестве инициатора бензилизопропилкалия. Все образцы ПВП фракционировали дробным осаждением из 1%-ного раствора в метаноле этилацетатом при 20° для получения узких фракций.

Молекулярные веса фракций определяли визкозиметрически в 92%-ном этаноле при 25° [7] и методом светорассеяния (таблица).

Алкилирование полученных полимеров бензилхлоридом проводили в смеси нитрометана и метанола — 6:1 или в смеси пропиленкарбоната и метанола — 6:1 (по объему) при 60°/10⁻⁴ tor в запаянных ампулах одинакового объема при 10-кратном мольном избытке БХ в течение времени от 20 мин. до 250 час. Продукт осаждали в эфир, отмывали от БХ и сушили над KOH. Показано, что захватываемые алкилированным полимером при осаждении следы гидроксиламина, образующегося в реакционной среде при алкилировании в смеси нитрометана и метанола из нитрометана [8], практически не сказываются на физико-химическом поведении продуктов алкилирования, строение которых можно изобразить следующим образом:

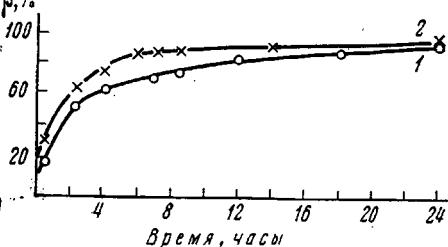
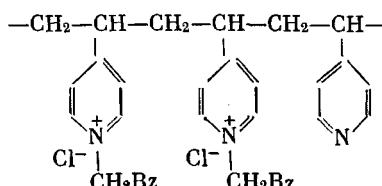


Рис. 1. Зависимости степени алкилирования $\beta=100-\alpha$ от времени для ПВП-Р (1) и ПВП-А (2)

Относительное содержание непрореагировавших пиридиновых колец α определяли спектрофотометрически [2] и микронализитически по содержанию хлора [9]. Вискозиметрические исследования полученных образцов проводили в вискозиметре Уббелеоде при $25 \pm 0,1^\circ$ в различных растворителях. Турбидиметрическое титрование проводили добавлением 1 M раствора NaCl к 0,01%-ному раствору полимера в воде. За помутнением следили на приборе для светорассеяния Shimadzu при 25° . Электрофоретические исследования проводили на приборе Labor-ДЕ-201 (Венгрия) для горизонтального электрофореза на бумаге при различных pH буферных смесей и ионной силе буферных растворов $5 \cdot 10^{-2}$.

Результаты и их обсуждение

Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что алкилирование ПВП-А и ПВП-Р в одинаковых условиях протекает с разной скоростью, особенно на начальной стадии реакции. Поскольку молекулярные веса исходных

полимеров близки, то можно предположить, что различие в скоростях алкилирования связано с различной микроструктурой ПВП-А и ПВП-Р: большая скорость алкилирования ПВП-А, обогащенного звеньями в *синдио*-положении, определяется меньшими стерическими затруднениями в процессе реакции.

Естественно было ожидать, что структурные различия ПВП-А и ПВП-Р проявятся и в физико-химических свойствах алкилированных полимеров. Нами было

изучено гидродинамическое поведение образцов частично алкилированных бензилхлоридом ПВП-А (АПВП-А) и ПВП-Р (АПВП-Р). Из анализа данных рис. 2 следуют два важных вывода: во-первых, несмотря на близкий молекулярный вес и близкие значения характеристической вязкости исходных ПВП-А и ПВП-Р, вязкости растворов алкилированных полимеров существенно различаются — вязкость водных растворов АПВП-А значительно ниже, что свидетельствует о более компактной форме макромолекул АПВП-А; во-вторых, по мере алкилирования обоих полимеров ход зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора меняется — значительно уменьшается полиэлектролитный эффект. Как видно из приведенных данных, строение исходной полимерной цепи определяет гидродинамическое поведение частично алкилированных полимеров, влияя, по-видимому, на конформацию макромолекул и на расположение заместителей относительно друг друга.

Приведенная вязкость водных растворов АПВП-А и АПВП-Р с изменением α немонотонно изменяется сходным образом (рис. 3). Вначале, с повышением степени алкилирования, η_{sp} растет, что указывает на увеличение размеров макромолекулярных клубков, вызванное появлением в цепи положительных зарядов. При дальнейшем накоплении в макромолекуле бензильных заместителей наблюдается заметное падение вязкости в узком интервале значений α. Ранее предполагалось, что это падение связано с гидрофобными взаимодействиями бензильных групп [3]. Однако, по-видимому, тут имеют место и какие-то другие эффекты, так как в среде абсолютного метанола, где гидрофобные взаимодействия реализоваться не могут, эффект понижения вязкости с ростом степени алкилирования хотя и уменьшается, но исчезает неполностью.

Для выяснения хода зависимости характеристической вязкости от α нами были проведены вискозиметрические измерения в 0,02 M растворе NaCl, где полиэлектролитный эффект полностью подавлен. Полученные данные (рис. 4) свидетельствуют о том, что общий ход зависимости ха-

Молекулярные веса исходных полимеров

Образец, №	ПВП	$M \cdot 10^{-3}$, определен- ный	
		вискози- метриче- ски	методом светорас- сеяния
1	ПВП-А	50	—
2	ПВП-А	42	48
3	ПВП-А	33	38
4	ПВП-Р	50	57

теристической вязкости от α не изменяется, но сами значения приведенной вязкости сильно падают из-за ослабления электростатического отталкивания звеньев цепи в результате экранирования зарядов ионами соли. При этом, при одинаковых значениях α как приведенная, так и характеристическая вязкость образцов АПВП-А в несколько раз ниже соответ-

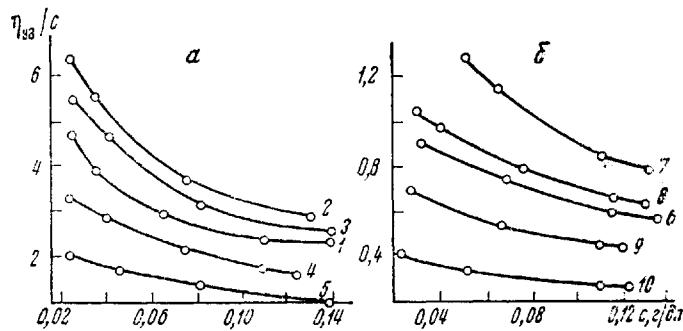


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации частично алкилированных образцов 4 (а) и 2 (б) в воде при 25° и $\alpha=78$ (1); 47 (2); 13 (3); 10 (4); 8 (5); 62 (6); 36 (7); 13,5 (8); 7 (9) и 5% (10)

вующих значений для АПВП-Р, что указывает на меньшие размеры макромолекулярных клубков АПВП-А.

Нами было проведено также турбидиметрическое титрование водных растворов частично алкилированных полимеров раствором NaCl. Как следует из результатов, представленных на рис. 4, ход кривой зависимости

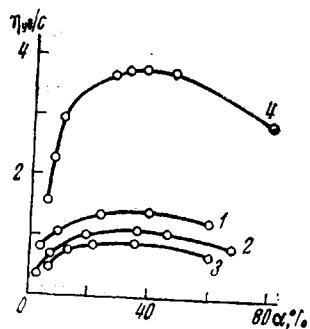


Рис. 3

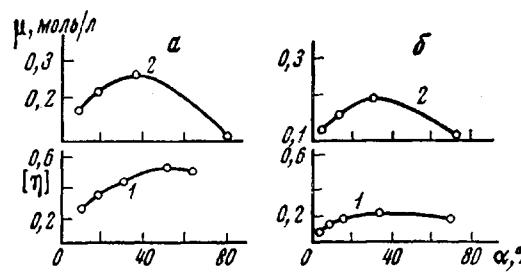


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости приведенной вязкости при концентрации полимера $c=0,075$ г/дл от α для частично алкилированных образцов ПВП в воде при 25°. Цифры у кривых – номера образцов в таблице

Рис. 4. Зависимости характеристической вязкости (1) и ионной силы высаливания (2) от α для частично алкилированных образцов 4 (а) и 2 (б)

ионной силы μ , соответствующей точке помутнения, от α повторяет ход кривой зависимости вязкости от α , что является дополнительным подтверждением описанного выше изменения формы макромолекул с ростом степени алкилирования. Более компактная форма макромолекул АПВП-А и их меньший поверхностный заряд, на что указывает их меньшая электрофоретическая подвижность по сравнению с образцами АПВП-Р, приводят к тому, что, хотя исходный ПВП-А имеет несколько меньший молекулярный вес, чем ПВП-Р, АПВП-А выпадает при меньших ионных силах.

Таким образом, из полученных данных следует, что в изученных системах мы имеем дело с двумя независимыми типами явлений. Аналогичный ход зависимостей различных характеристик АПВП-А и АПВП-Р от α свидетельствует о том, что оба полимера по мере алкилирования претерпевают сходные конформационные изменения, а различие в абсолютных величинах наблюдаемых эффектов для АПВП-А и АПВП-Р определяется различием микроструктуры исходных ПВП-А и ПВП-Р.

При этом особенно интересно, что незначительные изменения конфигурационного состава влекут за собой заметные различия свойств полимеров, причем, эти различия мало заметны для исходных ПВП-А и ПВП-Р и как бы «проявляются» при алкилировании.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,

Поступила в редакцию
12 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 349, 1968.
2. Ю. Э. Кирш, С. К. Плужнов, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 186, 1970.
3. Ю. Э. Кирш, Л. Я. Бессмертная, В. П. Торчилин, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 191, 603, 1970.
4. G. Smets, W. De Loecker, J. Polymer Sci., 45, 461, 1962.
5. G. Smets, W. Van Houtbeeck, J. Polymer Sci., A1, 1227, 1963.
6. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., A15, 443, 1973.
7. A. G. Boyes, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 22, 463, 1956.
8. В. А. Кабанов, Ю. Э. Кирш, Й. М. Паписов, В. П. Торчилин, Высокомолек. соед., B14, 405, 1972.
9. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967.

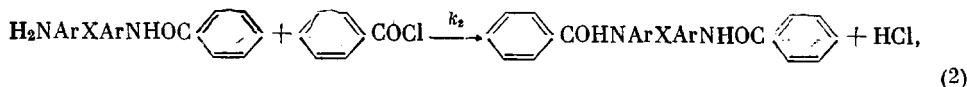
УДК 541.64:547.553.1/2

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ АМИНОГРУПП АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ В РЕАКЦИИ С ХЛОРАНГИДРИДНОЙ ГРУППОЙ

*Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов,
А. В. Иванов*

Ароматические диамины широко используют при синтезе различных поликонденсационных полимеров, в частности ароматических полиамидов [1]. Ряд закономерностей процесса получения полимеров, и особенно со-полимеров, во многом определяются реакционной способностью функциональных групп используемых мономеров. В работе [2] показано, что реакционноспособность хлорангидридных групп многих дихлорангидридов в реакции с ароматическими аминами различна.

В настоящей работе исследована реакционная способность некоторых ароматических диаминов в реакции ацилирования их хлористым бензоилом в растворе



где k_1 и k_2 — константы скорости стадий (1) и (2); X — мостиковая группировка.