

Зависимость молекулярных масс полигликолида от добавок гликолевой кислоты

$D \cdot 10^3$, моль/л	$c_0 \cdot 10^3$, моль/л	ΔM , моль/л	$\frac{\Delta M_2}{D}$, моли	M_n^*
4,0	4	10,7	3100	2500
1,4	4	11,7	10 000	10 000
1,0	4	12,5	14 500	12 500
0,6	4	12,8	24 800	22 000

* M_n оценивали по формуле [3] $\lg [\eta]^{240^\circ} = 3,4 \lg M_n^{4,75}$.

Ранее [2] было показано, что молекулярная масса полимера, образующегося при катионной полимеризации лактонов по гидроксомеханизму, независимо от того, протекает процесс стационарно или нет, определяется концентрацией гидроксильных групп в системе в соответствии с соотношением $M_n = \Delta M/D$, где M_n — среднечисленная молекулярная масса, ΔM — количество заполимеризованного мономера. Приведенные в таблице среднечисленные молекулярные массы полигликолида, полученного при вариации концентрации добавки гликолевой кислоты, также находятся в согласии с этим соотношением.

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

Поступила в редакцию
4 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., **B16**, 385, 1974.
2. А. К. Хомяков, Г. С. Сапина, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., **A17**, 1433, 1975.
3. Г. С. Сапина, М. В. Фомина, А. К. Хомяков, В. С. Лившиц, В. Н. Савин, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, **221**, 892, 1975.

УДК 541(64 +24 +183.12)

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АНГИДРИДНЫХ ЗВЕНЬЕВ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, СВЯЗАННЫХ В КОМПЛЕКСЫ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

А. А. Литманович, Л. А. Казарин, И. М. Паписов

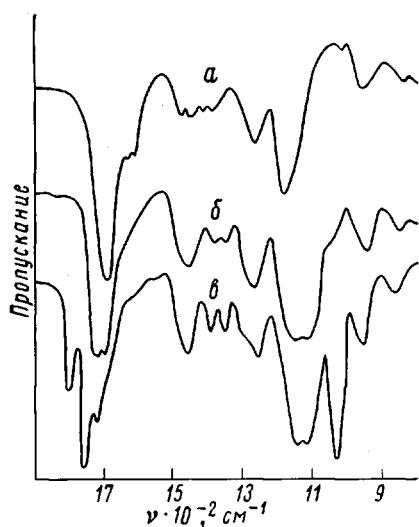
В кооперативных поликомплексах макромолекулы соединены друг с другом протяженными непрерывными последовательностями связей [1], что может повлечь за собой существенное изменение как внутримолекулярной подвижности каждой из макромолекул, так и их реакционной способности при образовании поликомплекса. Одной из задач в этой связи является исследование структурных, химических и прочих особенностей поведения поликомплексов.

В настоящей работе нами методом ИК-спектроскопии изучено образование ангидридных групп в макромолекулах полиметакриловой кислоты (ПМАК), связанной в комплексы с полиэтиленгликолями (ПЭГ) различных молекулярных масс для выяснения влияния одного из компонентов поликомплекса и длины его цепи на течение химической реакции, харак-

терной для другого компонента. Реакция образования циклических ангидридных групп в макромолекулах ПМАК в свободном состоянии изучена в работе [2].

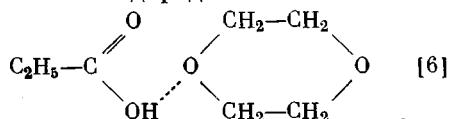
В работе использовали ПМАК ($M_v = 450\ 000$), полученную радикальной полимеризацией по методике, описанной в работе [3], и узкие фракции ПЭГ производства фирмы «Шукарт» (ФРГ) молекулярных масс от 300 до 20 000 (ПЭГ-300, ПЭГ-600 и т. д.). ИК-спектры пленок записывали на спектрофотометре UR-20 (ГДР) в диапазоне 750—2000 см^{-1} , призма NaCl. Пленки на пластине KRS-5 получали из водных и водно-метанольных растворов испарением растворителя при комнатной температуре. Пластины помещали в кювету с подогревом и записывали спектры в интервале 30—200°, выдерживая образцы при заданной температуре (точность $\pm 3^\circ$) 20 мин.

ИК-спектры пленок, полученных из различных растворителей (из воды и водно-метанольных смесей), идентичны и при повышении температуры изменялись одинаково.

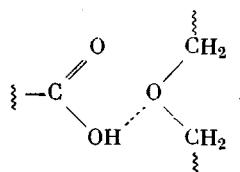


ИК-спектры пленок ПМАК (а) и поликомплекса ПМАК — ПЭГ-4000 (б) при 30°; б' — то же, что и б после выдерживания при 185° в течение 1 часа

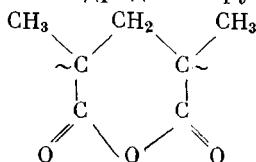
в диоксане, где появление нового максимума при меньшей длине волны объясняли образованием водородной связи



Поэтому в нашем случае логично предположить, что полоса 1730 см^{-1} (рисунок, б) отвечает колебаниям С=О в карбоксильной группе ПМАК, связанной Н-связью с ПЭГ



При повышении температуры в спектрах ПМАК и поликомплексов появляются полосы 1802, 1760 и 1030 см^{-1} (рисунок, б), относящиеся к колебаниям циклических ангидридных группировок [2] типа



При этом наблюдаются следующие закономерности.

1. Циклизация в поликомплексах протекает в участках цепей ПМАК, не связанных водородными связями с ПЭГ. Об этом свидетельствует тот факт, что интенсивность вышеуказанных полос растет одновременно с понижением интенсивности полосы 1708 см^{-1} при неизменной интенсивности полосы 1730 см^{-1} .

2. Циклизация ПМАК в поликомплексах с ПЭГ-300 — ПЭГ-4000, цепи которых относительно коротки, облегчена по сравнению с чистой ПМАК,

Относительная интенсивность полосы 1802 см^{-1} в ПМАК и в поликомплексах ПМАК·ПЭГ при прогревании в течение 20 мин. при заданной температуре

T прогре-ва, °C	ПМАК	I_{1802}/I_{1708} , %						
		поликомплексы с ПЭГ молекулярных масс						
		300	600	1500	2000	4000	15 000	20 000
30	0	0	0	0	0	0	0	0
100	0	6,3	6,4	5,9	7,3	4,5	0	0
160	8,8	—	—	—	—	—	8,5	5,9

т. е. если в чистой ПМАК образование циклических ангидридных групп становится заметным при $150\text{--}160^\circ$, то в поликомплексах с ПЭГ-300 — ПЭГ-4000 — уже при $100\text{--}110^\circ$ (таблица). Начало циклизации фиксировали по появлению полосы 1802 см^{-1} ; получающиеся при этом спектры аналогичны приведенным на рисунке, в.

3. Циклизация в поликомплексах с ПЭГ-15 000 и ПЭГ-20 000 идет практически при той же температуре и с такой же скоростью, как и в чистой ПМАК. Иными словами, циклизация в поликомплексах ПМАК с ПЭГ разной длины цепи протекает с неодинаковыми скоростями.

По-видимому, как и во всяких твердофазных процессах, протекающих микрогетерогенно и сопровождающихся возникновением напряжений из-за перестройки структуры, в исследованном случае с циклизацией ПМАК в свободном состоянии и в поликомплексах с ПЭГ определяющую роль играет возможность релаксации этих напряжений.

Известно [7], что устойчивость поликомплексов в разбавленных растворах зависит от длины цепи, резко возрастая с увеличением степени полимеризации олигомера. Не исключено, что в поликомплексах ПМАК с низкомолекулярными ПЭГ непрочно связанные цепочки олигомера могут оказывать пластифицирующее действие, нарушая систему внутри- и межмолекулярных водородных связей ПМАК; в результате достаточно высокая подвижность цепей ПМАК достигается при более низких температурах, что и приводит к наблюдаемым эффектам. Отсутствие ускоряющего эффекта в случае поликомплексов ПМАК с высокомолекулярными ПЭГ можно объяснить тем, что в этих устойчивых поликомплексах лабильность цепей ПМАК вновь оказывается пониженной.

Наблюданное ИК-спектроскопически наличие двух типов карбоксильных групп (свободных и связанных водородной связью с ПЭГ) согласуется с общими представлениями о морфологии поликомплексов, согласно которым участки цепей, кооперативно связанные друг с другом, существуют со свободными участками («петлями») [8, 9]. Поскольку жесткость участков ПМАК, связанных кооперативно с ПЭГ, должна быть достаточно высокой, представляется естественным, что реакция циклизации в первую очередь протекает в «петлях», что и наблюдается на опыте.

Авторы благодарят В. А. Кабанова за ряд полезных замечаний при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Н. М. Геллер, Н. Г. Краковяк, И. М. Паписов, Докл. АН СССР, 220, 353, 1975.
2. D. Grant, N. Grassie, Polymers, 1, 125, 1960.
3. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., A10, 1530, 1968.
4. Т. В. Белопольская, О. Н. Трапезникова, Оптика и спектроскопия, 20, 246, 1966.
5. F. Boyer-Kawenoki, Compt. rend., C263, 278, 1966.
6. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
7. И. М. Паписов, В. Ю. Барабановский, Е. И. Сергиева, А. Д. Антипина, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A16, 1133, 1974.
8. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия» 1973, стр. 3.
9. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Б. Рогачева, Р. И. Калюжная, О. А. Алексина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A14, 772, 1972.

УДК 541.(64 +14) : 547.583

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ ФОТОЛИЗОМ *n*-ОКСИФЕНИЛДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

А. А. Матнишян, В. Б. Жуховицкий, Б. И. Лиогонький,
А. А. Берлин

В работах, посвященных фотолизу диазосоединений [1], уделено внимание разложению *n*-оксифенилдиазосоединений в ароматических углеводородах [2]. Возможность получения полимеров фотолизом диазосоединений исследована мало. При фотолизе *n*-хинондиазидов в среде циклических эфиров наблюдается образование сополимеров с участием растворителя [3]. Зюс и сотр. [2] в качестве побочных продуктов фотолиза *n*-хинондиазида выделили нерастворимые в бензole полимеры, которым была приписана структура полифениленоксида.

В настоящей работе исследовали условия получения и структуру полимеров, образующихся при фотолизе *n*-оксифенилдиазосоединений. Показано, что при фотолизе хлорида *n*-оксифенилдиазония и *n*-хинондиазида светом лампы ПРК-4 с длиной волны 2483—5770 Å в водных средах с pH от 5 до 12, с выходом до 95% образуется полифенол, содержащий 2—4% азогрупп.

Для исследований очищенный *n*-аминофенол диазотировали амилнитритом в спирте [4]. *n*-Хинондиазид получен обработкой диазосоединения свежеприготовленной окисью серебра. Облучение 0,02 M раствора диазосоединения проводили при температуре 25—30° на воздухе и в атмосфере азота с поверхности. Выход полимера не увеличивался после 5 час. облучения при расстоянии от лампы 0,3 м. Максимумы поглощения раствора диазосоединения по УФ-спектрам наблюдались в области 2520 и 3510 Å. Ацетилирование проводили по методике [5]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в нуйоле. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе при скорости подъема температуры 2,5 град/мин. Структуру полимера подтверждали на основании данных ацетилирования (найдено — 17,2%, рассчитано — 16,7% OH-групп) и ИК-спектров. Последние содержали широкую полосу поглощения в области 3350 см^{-1} , характерную для гидроксильных групп, связанных межмолекулярными водородными связями, а также полосы 840 и 895 см^{-1} , характерные для 1,2,4-замещенных бензольных ядер. Результаты потенциометрического титрования подтвердили отсутствие *o*- и *n*-ароматических диоксипроизводных. Данные элементного анализа (найдено, %: