

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 2

УДК 541.64 : 539.2

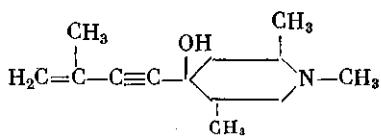
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИИЗОПРОПЕНИЛЭТИНИЛТРИМЕТИЛПИРЕИДОЛА

Халиков Д. Х., Кариеva З. М., Маджлисова Г. А.,
Шанявский И. Г., Калонтаров И. Я., Марупов Р.,
Глазунова Е. М.

Изучен процесс гомополимеризации изопропенилэтинилтритметилпиреридола в блоке и растворе под действием H_2SO_4 и радикального инициатора. Определена структура полученного полимера методами ИК- и ПМР-спектроскопии, исследованы свойства его разбавленных растворов. Показано, что полимеризация протекает по радикальному механизму, и структура макромолекул представляет собой линейную систему с боковыми пиридиольными циклами, которые связаны между собой водородными связями с участием молекулы гидратной воды. Исследован разбавленный раствор иодметилата полизопропенилэтинилтритметилпиреридола, и полученные данные интерпретированы на основе представлений для полизелектролитов.

В последнее время возрос интерес к полимерам, имеющим ионогенные группы, которые могут находиться либо в основной цепи (ионены), либо в боковых ответвлениях [1–4]. Одним из основных способов создания ионогенных групп в боковых участках цепи макромолекул являются реакции полимеризации ионогенных мономеров и полимераналогичных превращений.

В настоящей работе представлены результаты изучения процессов полимеризации нового типа мономера изопропенилэтинилтритметилпиреридола (ИПЭТП), содержащего в своем составе ряд функциональных групп — гидроксильные, ненасыщенные связи и атомы третичного азота.



Указанный мономер ранее использовали лишь в реакциях сополимеризации [5, 6], и какие-либо сведения о его гомополимеризации в литературе отсутствуют. Поэтому одной из основных задач работы явилось также исследование структуры и некоторых физико-химических свойств полимеров ИПЭТП и их производных.

В работе использовали ИПЭТП, полученный согласно работе [7]. Ацетилирование ИПЭТП проводили по известной методике с использованием уксусного ангидрида. Гомополимеризацию ИПЭТП вели в блоке при 105° в вакууме (10^{-3} torr). Гомополимеризацию ИПЭТП в растворе проводили при концентрации мономера 40–50 вес.% в присутствии ДАК. В качестве растворителя использовали метanol, этанол и бензол. Полимеры ИПЭТП очищали трехкратным переосаждением диэтиловым эфиром.

Спонтанную полимеризацию проводили при комнатной температуре в растворах серной кислоты при концентрациях от 0,4 до 1,5 моль/л. Концентрация мономера во всех случаях составляла 1 моль/л. Полимер из раствора в H_2SO_4 выделяли осаждением в ацетон. Далее снова растворяли в воде, и раствор нейтрализовали Na_2CO_3 . При этом полимер выделялся в виде осадка.

Таблица 1

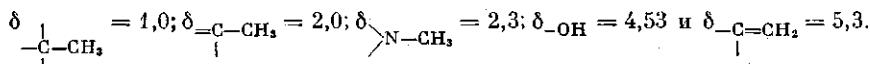
Гомополимеризация ИПЭТП

Растворитель	Количество инициатора, вес. % от мономера	Условия и время полимеризации	T, °C	Выход, %	[η], дЛ/г
CH ₃ OH	0,5	УФ-облучение, 10 час.	20	2,5	0,10
CH ₃ OH	2,0	»	20	3,0	0,10
C ₆ H ₆	2,0	»	20	3,0	0,11
C ₂ H ₅ OH	0,2	Термическая ($P=10^{-3}$ tor, 4 часа)	60	3,5	—
C ₂ H ₅ OH	0,7	»	60	4,4	—
C ₆ H ₆	1,0	»	60	4,0	—
Нет	0,2	Термическая ($P=10^{-3}$ tor, 10 мин.)	105	7,2	0,33
H ₂ SO ₄ 1,5 M	Нет	Воздушная атмосфера, 7 суток	20	7,0	1,40
H ₂ SO ₄ 1,0 M	»	»	20	6,3	1,25

Иодметилирование мономера и полимера ИПЭТП проводили в спиртовом растворе при комнатной температуре. Степень иодметилирования определяли по методу Фольгарда [8].

Характеристическую вязкость полученных полимеров определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при температуре $25,0 \pm 0,1^\circ$.

ИК-спектры образцов сняты на спектрофотометре UR-20. Спектры ПМР были сняты на приборе «Тесла» В487С с частотой 80 МГц при комнатной температуре. Образцы растворяли либо в CCl₄, либо в CD₃OD. Химические сдвиги измеряли относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта и приводили к δ-шкале относительно тетраметилсиланы. Получены следующие значения δ для ИПЭТП в CCl₄:



pK мономера определяли титрованием; pH раствора ИПЭТП контролировали ламповым потенциометром pH-340 со стеклянным электродом в качестве измерительного, pH_{ИПЭТП}=8,0.

Комплексный термографический анализ ПИПЭТП, предварительно высущенного в течение 8 час. под вакуумом 10^{-3} tor, проводили на дериватографе системы Паулик при чувствительности по ДТА=1/3, ДТГ=1/5 и скорости подъема температуры 2,5 град/мин, продолжительность экспозиции – 200 мин. В качестве стандарта использовали прокаленную при 1000° окись алюминия. Навеска образца составляла 40 мг.

Гомополимеризация ИПЭТП. Результаты изучения гомополимеризации ИПЭТП при различных условиях представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, наибольшее значение характеристической вязкости наблюдается в условиях блочной полимеризации при 105° и при спонтанной полимеризации в растворе H₂SO₄.

Скорость реакции при блочной полимеризации ИПЭТП линейно увеличивается с увеличением концентрации инициатора в степени 0,5, что характерно для радикальной полимеризации (рис. 1).

Структура ИПЭТП, ПИПЭТП и их производных. Для изучения строения макромолекул ПИПЭТП были сняты ИК-спектры как мономеров и полимеров, так и ряда их производных (рис. 2).

В спектре ИПЭТП в кристаллическом состоянии максимум полосы валентных колебаний OH-групп смешен в области 3115 cm^{-1} , и наблюдается повышенная интенсивность поглощения в области 3000–2600 cm^{-1} , что свидетельствует о возможности образования ассоциатов. В спектре раствора ИПЭТП в CCl₄ проявляется новая полоса поглощения при 3620 cm^{-1} , а вместо широкой полосы при 3115 cm^{-1} – узкая при 3005 cm^{-1} , интерпретация которых дана в работе [9].

При ацетилировании ИПЭТП в области 3000–3600 cm^{-1} каких-либо полос поглощения не наблюдается, что свидетельствует о существенной

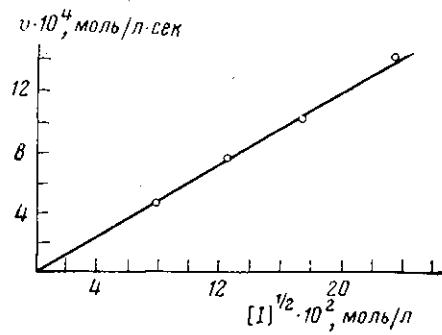


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ИПЭТП от концентрации ПАК при 105°

Рис. 2. ИК-спектры кристаллического ИПЭТП (1), ИПЭТП в растворе CCl_4 (2), ацетилированного ИПЭТП (3) и иодметилата ИПЭТП (4), гомополимера ИПЭТП (5), иодметилата гомополимера ИПЭТП (6)

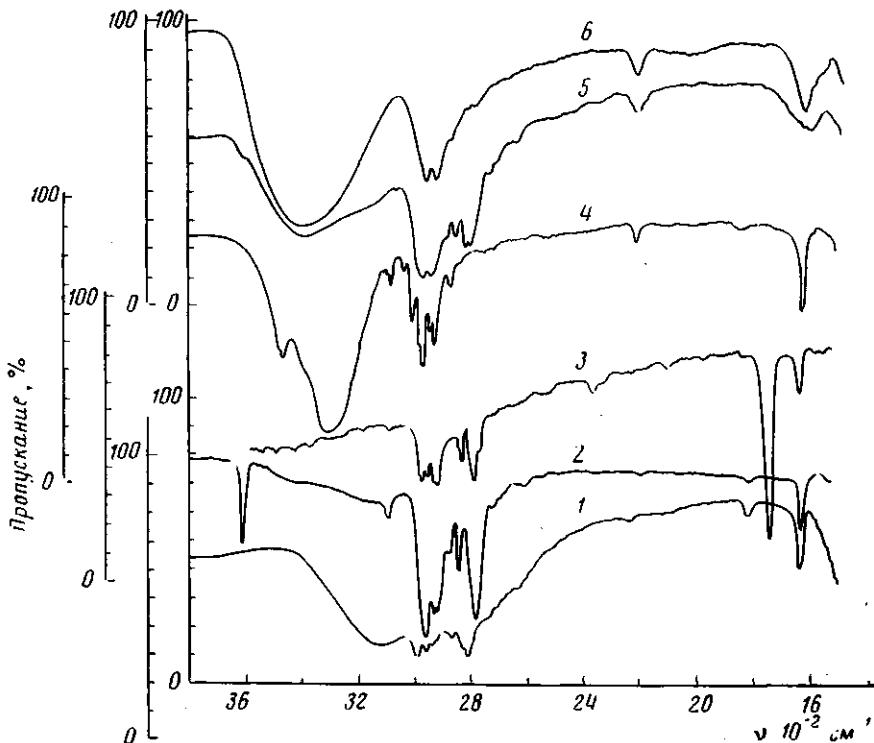


Рис. 2

роли ОН-групп в образовании межмолекулярных водородных связей в данной области.

ИК-спектр иодметилата ИПЭТП в области 3700–3100 cm^{-1} имеет две относительно резкие полосы поглощения с максимумами при 3470, 3310 cm^{-1} и плечо при 3400 cm^{-1} , что связано с образованием по крайней мере двух типов энергетически неравноценных водородных связей.

Для ПИПЭТП и его иодметилата поглощение в области 3700–3050 cm^{-1} имеет специфический характер, и максимум полосы поглощения ОН-групп лежит при 3400 cm^{-1} , что свидетельствует об ослаблении водородных связей.

Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям $-\text{C}=\text{C}-$ двойных связей, лежат при 1630, 1620 и 1610 cm^{-1} в ИПЭТП, иодметилате ИПЭТП и ацетилированном образце соответственно.

В спектре ПИПЭТП и его иодметилата четкая полоса поглощения в области 1630 cm^{-1} не наблюдается, а проявляется относительно диффузная полоса с максимумом при 1600 и 1625 cm^{-1} соответственно, причем в последнем образце интенсивность более высокая.

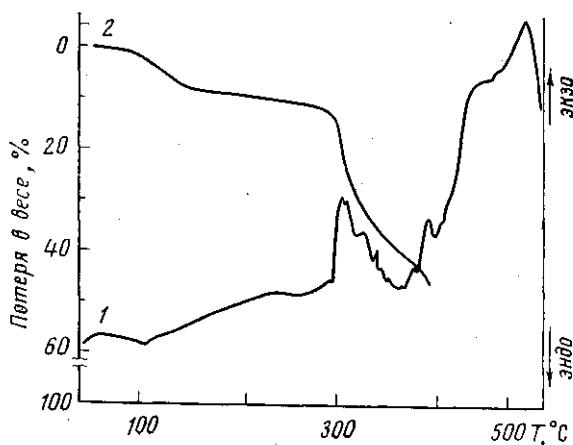


Рис. 3

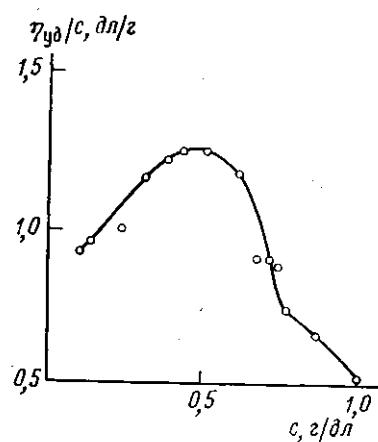


Рис. 4

Рис. 3. Кривые ДТА (1), ТГА (2) ПИПЭТП

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости ПИПЭТП от его концентрации в этиловом спирте

В области 2220 см^{-1} наблюдается полоса $-\text{C}\equiv\text{C}-$ -связи, которая не проявляется в спектре ИПЭТП. Наличие в полимере тройной и отсутствие двойной связи исключает полимеризацию по типу 1,4-присоединения и служит дополнительным подтверждением линейного характера структуры ПИПЭТП.

Известно [10], что поглощение адсорбированной влагой в структуре ПИПЭТП накладывается на частоты как валентных, так и деформационных колебаний ОН-групп. Поэтому не исключено, что диффузный характер полосы валентных (область $3700-3050 \text{ см}^{-1}$) и деформационных (область $1700-1550 \text{ см}^{-1}$) колебаний ОН-групп в спектре ИПЭТП обусловлен адсорбированной гомополимером влагой в гидратной форме. Следует отметить, что высушивание гомополимера в вакууме (10^{-3} torr) в течение 8 час. практически не приводит к изменению как поглощения, так и интенсивности полосы в области $3700-3050$ и $1700-1550 \text{ см}^{-1}$.

Существование воды в структуре ПИПЭТП и его иодметилата вытекает также из данных микронализма С, Н и N (табл. 2). Прежде всего необходимо отметить, что между теоретически рассчитанными и экспериментально определяемыми количествами С, Н, N для ПИПЭТП наблюдается значительное различие. Это различие практически исчезает, если при теоретическом расчете учитывать наличие одной молекулы воды, приходящейся на мономерное звено (табл. 2). Для иодметилата ПИПЭТП максимальная степень иодметилирования $\alpha < 1$, в то время как при аналогичных условиях для ИПЭТП $\alpha = 1$ (табл. 2).

Таблица 2

Результаты элементного анализа * и предельной степени иодметилирования α ПИПЭТП

Наименование	N, %			C, %			H, %			α ***
	а	б **	в	а	б **	в	а	б **	в	
ИПЭТП	6,76	6,77	—	75,36	75,30	—	75,30	10,14	—	1,000
ПИПЭТП	6,76	6,21	6,22	75,36	70,55	69,33	70,55	10,14	10,22	0,900

* а — Вычислено; б — найдено; в — вычислено с учетом H_2O .

** Усредненные значения четырех опытов.

*** Усредненные значения семи опытов.

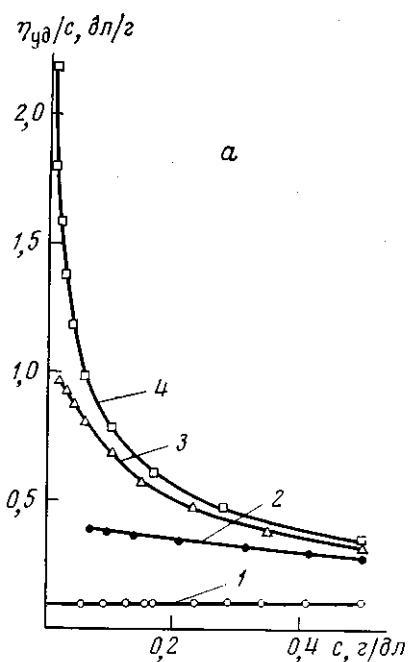
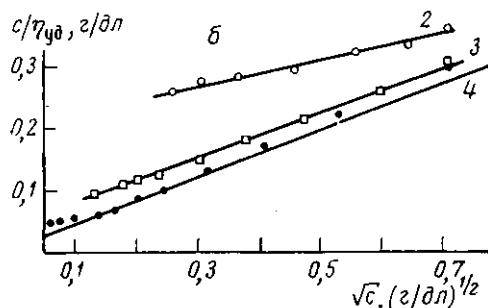


Рис. 5. Зависимость η_{sp}/c от c (а) и от \sqrt{c} (б) для иодметилата ПИПЭТП при концентрациях $KI \cdot 10^3$, моль/л: 10 (1), 1 (2); 0,1 (3) и 0,01 (4)



Предположение о существовании воды в структуре макромолекулы подтверждается анализом данных кривых ДТА и ТГА (рис. 3), из которых следует, что имеется неглубокий эндотермический эффект при 105°, связанный с потерей массы ПИПЭТП в количестве 8,7%, что соответствует выделению гидратной воды в количестве 1 молекулы H_2O на мономерное звено макромолекулы ПИПЭТП.

Рассмотрение атомной модели участка цепи ПИПЭТП, состоящего из четырех мономерных звеньев, показывает, что в результате сильного стерического препятствия соседние пиперидольные группы в пространстве максимально удалены друг от друга. Это исключает образование внутримолекулярных водородных связей между соседними мономерными звеньями, так как расстояние между OH-группами достаточно велико.

В то же время водородные связи между мономерными звеньями возможны лишь в том случае, если между OH-группами расположить молекулы воды.

Структуру макромолекулы ПИПЭТП и его иодметилата можно представить как линейную систему с боковыми пиперидольными циклами, которые связаны между собой водородными связями с участием гидратной молекулы воды.

Свойства разбавленных растворов ПИПЭТП и ее иодметилата. На рис. 4 приведен типичный график зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c полимера в этаноле. Как видно, указанная зависимость носит аномальный характер и напоминает поведение полиэлектролитов. Для более полного выяснения полиэлектролитного эффекта был получен иодметилат ПИПЭТП и изучены свойства его разбавленного раствора. На рис. 5, а представлены зависимости η_{sp}/c от концентрации полимера при разбавлении растворов разбавителя-

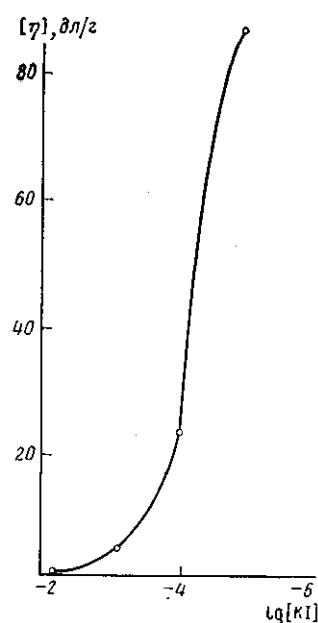


Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ водного раствора иодметилата ПИПЭТП от логарифма концентрации KI

ми, содержащими различные количества нейтрального электролита. Значение характеристической вязкости из непрямolineйных зависимостей $\eta_{уд}/c$ — c определяли по формуле Фусса [11]. График зависимости $c/\eta_{уд}$ от $\bar{V}c$ представлен на рис. 5, б. Как видно, экспериментальные данные достаточно хорошо укладываются на прямую линию. Для прямolineйной зависимости $c/\eta_{уд} - \bar{V}c$ и $\eta_{уд}/c - c$ значение $[\eta]$ рассчитывали методом наименьших квадратов. Зависимость $[\eta]$ от логарифма концентрации электролита для иодметилата ПИПЭТП представлена на рис. 6.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что поведение разбавленного раствора иодметилата ПИПЭТП можно объяснить на основании представлений для растворов полиэлектролитов. Это подтверждается резким увеличением значений $\eta_{уд}/c$ при разбавлении раствора, которое можно объяснить набуханием полимерного клубка в результате отталкивания одноименных зарядов. Полиэлектролитный эффект уменьшается, а затем исчезает при увеличении концентрации нейтрального электролита, что связано с экранированием заряда.

Авторы выражают благодарность В. П. Шибаеву за участие в обсуждении результатов работы.

Институт химии АН ТаджССР
Физико-технический институт
им. С. У. Умарова

Поступила в редакцию
25 III 1977

Литература

1. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеев, Полимеризация ионизирующихся мономеров, «Наука», 1975.
2. J. C. Salamone, E. J. Ellis, Water-Soluble Polymers, New York — London, 1973, p. 267.
3. J. C. Salamone, E. J. Ellis, D. F. Bardoliwalla, C. R. Wilson, Polymer Preprints, 14, 773, 1973.
4. О. В. Карагина, П. А. Мишустина, В. И. Свергун, Г. М. Луковкин, В. П. Еедаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A16, 1755, 1974.
5. Е. М. Глазунова, В. И. Никитин, М. А. Нарницкая, Л. С. Ясенкова, В. С. Кузин, Т. Д. Нагибина, Химия ацетилена, Труды III Всесоюзной конференции, «Наука», 1972.
6. В. И. Никитин, Е. С. Роскин, В. В. Дарвин, И. Я. Калонтаров, М. В. Козлова, Ю. А. Конхин, Химия ацетилена, Труды III Всесоюзной конференции, «Наука», 1972.
7. В. И. Никитин, Е. М. Глазунова, М. А. Нарницкая, И. Н. Григина, Докл. АН ТаджССР, 11, 33, 1968.
8. Г. А. Лайтинен, Химический анализ, «Химия», 1966.
9. Р. Марупов, А. Усманов, К. Махкамов, И. Я. Калонтаров, В. И. Никитин, Докл. АН СССР, 187, 100, 1969.
10. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярные взаимодействия, «Мир», 1972.
11. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.

PECULIARITIES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY (ISOPROPENYL-ETHINYL-TRIMETHYL-PYPERIDOL)

*Khalikov D. Kh., Karteva Z. M., Madzhlisova G. A., Shanyavskij I. G.,
Kalontarov I. Ya., Marunov R., Glazunova E. M.*

Summary

The homopolymerization of isopropenyl ethinyl trimethyl piperidol in bulk and in solution initiated by H_2SO_4 and radical initiator was studied. The polymer structure has been investigated by IR- and NMR-spectroscopy techniques. The properties of dilute solutions of this polymer were studied. The polymerization mechanism was found to be radical and the existence of the linear structure of macromolecules with the side pyperidol rings has been shown. In this structure the pyperidol rings and the water molecules take part in hydrogen bond formation. The properties of dilute solution of iodine methylate of poly(isopropenyl ethinyl trimethyl pyperidol) were interpreted on the basis of the conception of polyelectrolytes behaviour.