

9. Б. С. Туров. Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1966.
 10. Т. А. Родионова, Б. С. Туров, Г. Н. Шилова, Б. Ф. Уставщиков, Химическая технология, Сб. научн. трудов ЯПИ, серия Каучук и резина, Ярославль, 1974, № 2, стр. 101.
 11. G. Natta, A. Zambelli, J. Pasquon, Angew. Makromolek. Chem., 70, 206, 1964.
-

УДК 541 (64+14) : 547.39

ФОТОСОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ХЛОРФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА С ДИМЕТАКРИЛАТОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*Андреева И. В., Котон М. М., Артемьева В. Н.,
Кукаркина Н. В.*

При фотоинициировании в возбужденной молекуле мономера происходит синглет-триплетный переход, обусловливающий распад молекулы на радикалы [1]. Сопряжение связей винильной и карбонильной групп ($C=C-C=O$), имеющиеся в эфирах акриловой кислоты, должно способствовать переходу синглетно-возбужденной молекулы в триплетное состояние [2]. Известно [3], что при фотосополимеризации диакрилаты имеют гораздо большую активность, чем монаакрилаты. На основании этого можно было предположить, что при фотоинициировании сополимеризации диметакрилата этиленгликоля (ДМАЭГ) с *n*-хлорфенилметакрилатом (ХФМА) возможно образование взаимопроникающих систем (ВПС) методом двухстадийной полимеризации сомономеров [4]. Наряду с этим существуют указания на то, что введение хлора облегчает возможность синглет-триплетного перехода [2]. Таким образом, в рассматриваемой нами паре сомономеров активность монометакрилатного сомономера может быть частично повышена.

С целью выяснения возможности полимеризации указанных мономеров методом ВПС в настоящем сообщении изучалась их сополимеризация при облучении светом как в присутствии перекиси бензоила (ПБ), так и без нее.

Как было показано нами ранее [5], данная мономерная смесь (ХФМА – ДМАЭГ) при радикальной полимеризации в присутствии ПБ образует азеотроп и имеет константы сополимеризации, близкие к единице, т. е. получение полимеров методом ВПС в изученных условиях на данной паре сомономеров невозможно.

Для полимеризации использовали пиrexковые ампулы, процесс заполнения которых проводили так же, как описано в предыдущей работе [5]. Облучение проводили светом ртутной лампы ПРК-2 с длиной волны 300–330 нм (4,13–3,76 эв) на расстоянии 0,5 м от лампы. Соотношения сомономеров варьировали от 0 до 100%. Глубина конверсии для расчета констант сополимеризации не превышала 3–5%. В случаях применения ПБ последняя была взята в количестве 0,5 мол.% по отношению к количеству сомономеров. Чистоту сомономеров проверяли хроматографически.

Следует сказать, что несмотря на наличие хлора в монометакрилатном сомономере, активность его при фотоинициировании остается значительно ниже диметакрилатного сомономера, что подтверждается данными рис. 1, из которого видно, что с увеличением доли диметакрилатного сомономера в смеси скорость полимеризации увеличивается. Интересно, что скорость полимеризации практически одинакова в присутствии ПБ и без него. Следовательно, ПБ в данных условиях не является сенсибилизатором, и радикалы, образующиеся при фотоинициировании, должны отличаться по своей природе от радикалов, образующихся при термической полимериза-

ции с ПБ. Последнее подтверждается и при исследовании состава получающихся сополимеров (рис. 2).

Если природа радикалов была бы одинакова, состав сополимера, как и в случае исследованной нами ранее термической полимеризации с ПБ, не должен был бы отличаться от состава сомономерной смеси, должно было наблюдаться явление азеотропности, и константы фотосополимеризации должны были также приближаться к единице. Однако наблюдается несоответствие составов сомономерной смеси и сополимеров (рис. 2).

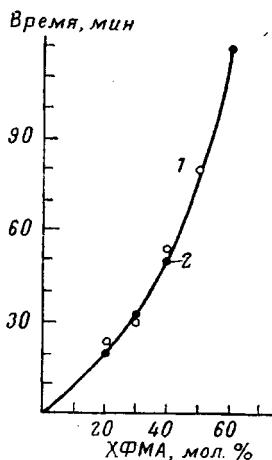


Рис. 1

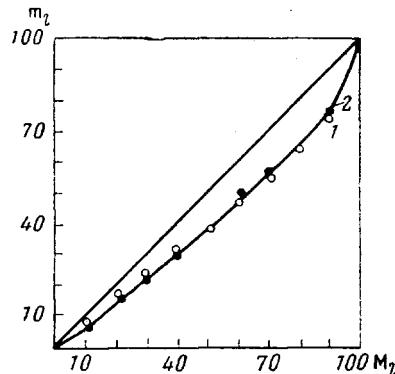


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени полимеризации, необходимого для достижения 3,5%-ной конверсии, от количества ХФМА в сомономерной смеси. Здесь и на рис. 2: 1 — с ПБ, 2 — без ПБ

Рис. 2. Зависимость содержания ХФМА в сополимере m_2 от его содержания в сомономерной смеси M_2 для системы ДМАЭГ : ХФМА; глубина конверсии 4%

Константы сополимеризации отличаются от единицы и составляют: $r_1=1,31\pm 0,06$, $r_2=0,29\pm 0,03$. Наряду с этим, как видно из рис. 2, состав обоих типов полимеров, а именно полученного с ПБ и без нее, практически одинаков. Последнее также указывает, что ПБ в используемых условиях не принимает участия.

Таким образом, величины установленных констант сополимеризации для ХФМА и ДМАЭГ в условиях фотоинициирования дают возможность использования последнего в качестве сшивающей добавки в процессе полимеризации. Однако возможность получения полимеров методом ВПС на основе диметакрилатного производного гликоля или бисфенолов [5] с монометакрилатным производным фенола и в условиях фотоинициирования также ставится под сомнение, так как ХФМА, хотя и в меньшей, но все же в значительной степени участвует в процессе одновременной сополимеризации с ДМАЭГ.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. X. C. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 18, 294, 1944.
2. X. C. Багдасарьян, Сб. «Исследование в области высокомолекулярных соединений», Изд-во АН СССР, 1949, стр. 339.

3. N. Ogata, C. Azuma, J. Polymer Sci., 9, A-1, 759, 1971.
4. G. P. Belonovskaja, J. D. Chernova, L. A. Korotneva, L. S. Andrianova, B. A. Dolgoplosk, S. K. Zakharov, Yu. N. Sazanov, K. K. Kalninskij, L. M. Kaljuzhnaja, M. F. Lebedeva, Европ. Полимер. J., 12, 817, 1976.
5. И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьевая, Н. В. Кукаркина, Т. Д. Глумова, Высокомолек. соед., A19, 1780, 1977.

УДК 541.64 : 539.2

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В СТРУКТУРИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛАХ

Аннубриева Е. В., Краковляк М. Г., Кузнецова Н. П.,
Гудкин Л. Р., Паутов В. Д.

При исследовании реакций между функциональными группами синтетических макромолекул и низкомолекулярными реагентами было обнаружено, что наибольшей реакционной способностью обладают группы, расположенные в наиболее подвижных участках полимерной цепи [1]. Можно полагать, что наиболее гетерогенной внутримолекулярной подвижностью (ВМП) будут обладать структурированные макромолекулы, так как показано, что ВМП существенно изменяется при образовании различных элементов внутримолекулярной структуры (локальных структурированных участков [2], α -спиральных участков [3], элементов третичной структуры, обусловленных слизанием структурированных участков [3], или, наконец, образованием глобулярной структуры [4]). Именно поэтому при изучении связи реакционной способности функциональных групп макромолекул с их ВМП в качестве объектов исследования значительный интерес представляют макромолекулы с элементами вторичной и третичной структуры и среди них, в первую очередь, макромолекулы белковых глобул. Исследование реакционной способности функциональных групп структурированных макромолекул при разных степенях их превращения в сочетании с изучением ВМП участка цепи, несущего прореагировавшую группу, может оказаться весьма информативным как при исследовании корреляции между локальной реакционной способностью и ВМП макромолекул, так и при изучении структурно-динамической гетерогенности структурированных макромолекул, представляющей самостоятельный интерес.

В качестве примера предлагаемого подхода нами изучено взаимодействие арилдиазоалканов (9-антрилдиазометана (АДМ) и дифенилдиазометана (ДДМ)) с карбоксильными группами химотрипсиногена (ХТГ). В результате реакции с участием АДМ COOH-группа макромолекулы превращается в 9-антрилметилкарбоксилатную, которая может быть использована в качестве люминесцирующей метки для изучения динамических характеристик участка цепи с прореагировавшей группой методом поляризованной люминесценции [5]. Реакция COOH-группы с ДДМ блокирует ее, защищая от последующей реакции с АДМ и тем самым препятствуя ее превращению в люминесцирующую метку.

Исследовали ВМП макромолекул ХТГ после реакций с диазоалканами, осуществляемых тремя способами: 1) проводили реакцию только с АДМ (ХТГ – АДМ); 2) наиболее реакционноспособные COOH-группы ХТГ блокировали взаимодействием с ДДМ, затем проводили реакцию ХТГ с АДМ (ХТГ – ДДМ – АДМ); 3) образец ХТГ – АДМ обрабатывали ДДМ в условиях способа 2 (для определения влияния образующихся дифенилметилкарбоксилатных групп на подвижность участков ХТГ, содержащих прореагировавшие с АДМ группы), (ХТГ – АДМ – ДДМ).