

**ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АКТИВИРОВАННУЮ
ХЛОРМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ, КАК НОСИТЕЛИ
КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ**

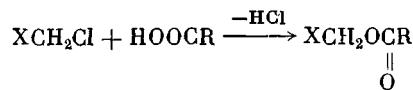
*Коршак В. В., Штильман М. И., Крамар В. Д.,
Лялюшко Н. С., Ярошенко Н. В.*

Полимерные производные регуляторов роста растений в последние годы привлекают большое внимание. При этом большинство опубликованных работ связано с синтезом полимерных эфиров карбоксилсодержащих регуляторов, как правило, путем ацилирования хлорангидридами или ангидридами биологически активных низкомолекулярных соединений синтетических или природных гидроксилсодержащих полимеров [1–6]. Значительно меньшее внимание было уделено получению таких полимеров полимеризацией непредельных соединений [7, 8], что связано с частыми сложностями их синтеза и очистки, а также трудностями полимеризации [6, 9].

В то же время путь ацилирования гидроксилсодержащих полимеров, обычно требующий использования активированной формы биологически активной карбоновой кислоты, не удобен в тех случаях, когда синтез такой активированной формы затруднен или заметно удороожает получаемый препарат.

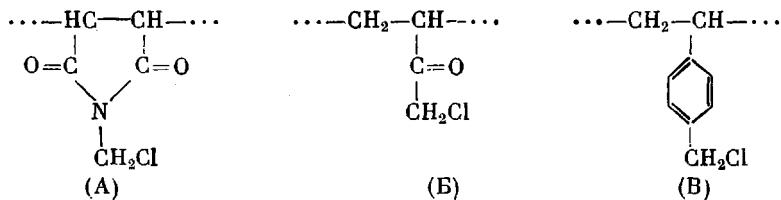
В связи с этим естественные поиски методов синтеза требуемых полимеров, позволяющих использовать в реакции непосредственно карбоксилсодержащие формы низкомолекулярных регуляторов. В частности, привлекает внимание возможность использования в качестве носителей высокомолекулярных соединений, содержащих активированную хлорметильную группу. Соединения, содержащие такие группы, обладают повышенной способностью к карбоксильной группе и могут быть использованы для временной защиты последней [10].

В результате этой реакции образуются сложные эфиры применяемой карбоновой кислоты и замещенного метанола



Образующиеся сложные эфиры обладают повышенной скоростью гидролиза по сравнению с соответствующими алкилзамещенными аналогами [11].

В настоящей работе в качестве полимерных носителей был использован ряд полимеров, содержащих активированные хлорметильные группы — поли-(N-хлорметил) малеимид (A), поливинилхлорметилкетон (B), хлорметилированный полистирол (B)



Полимеры А и Б были получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров [12, 13]; полимер В синтезирован хлорметилированием низкомолекулярного (молекулярная масса 26 000) полистирола и содержал 17% хлора, что соответствовало степени хлорметилирования 64,8 мол. %.

Эти полимеры могут взаимодействовать с солями карбоновых кислот или с самими кислотами в присутствии акцептора HCl с образованием разнозвездных высокомолекулярных соединений, содержащих наряду с образовавшимися звеньями сложных эфиров непрореагировавшие звенья исходных полимеров.

Таким путем были получены полимерные производные ряда биологически активных карбоновых кислот группы ауксинов: 1-нафтилуксусной (I), 3-индолилуксусной (II), 3-индолилмасляной (III) (таблица).

Условия проведения реакции полимеров, содержащих активированную хлорметильную группу, с различными кислотами

Полимер *	Кислота *	Катализатор *	Растворитель *	T°	Время, час	степень замещения, мол. %	T° разлаг.	Полученный продукт			
								параметр растворимости (ккал/см³)¹/₂ в растворителях групп	первая	вторая	третья
A **	—	II	—	—	—	ДМФ	—	—	—	9,8–10,8	—
	(1,45)	I	(1,86)	—	—	МЭК	(6,80)	75	9	38,00	To же
B	(2,00)	I (Na-соль)	(2,50)	ТЭА ***	(0,10)	Д	(30,00)	105	10	40,20 ****	90–100
	(2,00)	II (Na-соль)	(2,50)	ТЭА	(0,10)	То же	(30,00)	105	10	32,50 ****	120–126
Б	(10,50)	I	(11,55)	ТЭА	(10,10)	ДМФ	(25,00)	90	4	6,0	—
	(10,50)	I	(11,55)	ТЭА	(10,10)	Вода – ацетон (1 : 20)	25,00	55	8	1,0	—
	(5,04)	I (Na-соль)	(9,42)	ТЭА	(1,51)	ДМФ	(4,50)	50	8	49,7	100
	(5,04)	I (Na-соль)	(9,42)	ТЭА	(1,51)	ДМФ	(4,50)	55	8	76,0	109
	(12,60)	II (Na-соль)	(21,80)	ТЭА	(0,50)	ДМФ	(7,00)	55	4	77,1	—
	(10,08)	III (Na-соль)	(20,30)	ТЭА	(0,30)	ДМФ	(9,00)	55	7	45,0	—

* В скобках указано количество, г.

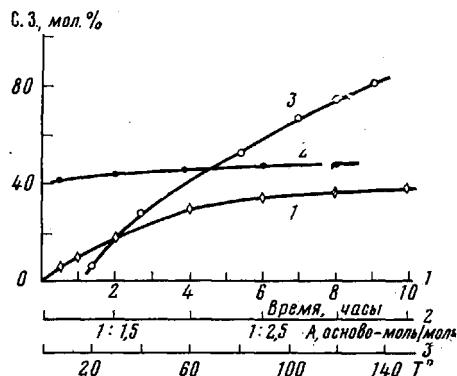
** Условия реакции приведены в подписи под рисунком.

*** ТЭА — триэтиламин.

**** Считая на полимер в целом.

Реакцию поли-(N-хлорметил) малеимида с 3-индолилуксусной кислотой проводили в ДМФ в присутствии карбоната кальция, который вводили в реакционную среду в количестве, эквивалентном количеству введенной кислоты. Зависимость степени замещения получаемого при этом полимера от времени и температуры реакции, а также соотношения исходных ве-

Зависимость степени замещения (С.З.) от времени (1), соотношения исходных реагентов (2) и температуры реакции (3) при концентрации полимера 10%; соотношение полимер : кислота 1 : 1 (1) и 1 : 1,5 осново-моль/моль (3); температура 60° (1, 2), время 6 час (2, 3)



ществ представлена на рисунке. Как видно, наибольшее влияние на степень замещения оказывает температура реакции. В то же время введение избытка кислоты повышает степень замещения незначительно, что, вероятно, определяется экранирующим влиянием объемистых индольных заместителей. Полученный таким образом полимерный эфир 3-индолуксусной кислоты, так же как и полимерный эфир 1-нафтилуксусной кислоты, растворялся в растворителях второй группы (с ограниченной способностью к образованию водородной связи) — диоксане, ацетоне, метилэтилкетоне, ДМФ, и не растворялся в растворителях первой группы (с низкой способностью к образованию водородной связи) — алифатических, ароматических, хлорированных углеводородах, а также в растворителях третьей группы (с сильной способностью к образованию водородной связи) — спиртах, воде. При нагревании эти продукты не плавились.

При исследовании взаимодействия кислот и солей с поливинилхлорметилкетоном было показано, что использование кислот непосредственно в карбоксилодержащей форме приводит к получению полимеров с невысокими степенями замещения даже в присутствии триэтиламина, являющегося одновременно в данном случае и акцептором HCl и катализатором. Это явление, возможно, обусловлено хорошей растворимостью образующегося хлористоводородного триэтиламина в применявшейся среде.

В отличие от этого при использовании солей кислот образующийся NaCl выпадает в осадок, что повышает скорость реакции и приводит к получению полимерных эфиров с более высокими степенями замещения. При использовании в качестве среды водного ацетона реакция практически не протекала.

Полимерные эфиры, полученные на основе поливинилхлорметилкетона растворялись как в растворителях второй группы, так и в некоторых растворителях первой группы (бензол, толуол, ксиол, хлорбензол, тетрахлорэтан, хлороформ), но не растворялись в растворителях третьей группы. Они переходили в вязкотекущее состояние при нагревании. Так, для производных 1-нафтилуксусной кислоты в диапазоне степеней замещения 37—76 мол. % температура размягчения (термомеханические кривые, нагрузка 3,0 кГ/см²) повышалась с 96 до 109°.

При нагревании солей кислот с хлорметилированным поливинилстиролом были получены растворимые эфиры 1-нафтилуксусной и 3-индолилуксусной кислот. Следует отметить, что ранее ряд полимерных эфиров некоторых галоидароксикалановых кислот был синтезирован с использовани-

ем хлорметилированного нерастворимого сополимера стирола и дивинилбензола [14].

Рострегулирующие свойства полученных полимеров были испытаны в лабораторных опытах на семенах кукурузы ВИР-42. Было установлено, что они обладают ауксинной активностью в диапазоне доз $2 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ г на 1 семя.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
24 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. G. G. Allan, C. S. Chopra, A. N. Neogi, R. M. Wilkins, Tappi 54, 1293, 1971.
2. G. G. Allan, C. S. Chopra, J. F. Friedhoff, R. I. Gara, M. W. Maggi, A. N. Neogi, S. C. Roberts, R. M. Wilkins, Chem. Technol. 1973, N 3, 171.
3. M. Dima, A. Carpol, S. Maxim, Rev. Roumaine, Chim. 13, 485, 1968.
4. S. Maxim, M. Dima, Mater. plast., 13, 485, 1968.
5. B. B. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко, Т. А. Бестужева, Высокомолек. соед., B19, 734, 1977.
6. B. B. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко, Высокомолек. соед., B19, 234, 1977.
7. M. Georgieba, E. Georgieba, Angew Makromolek. Chemie, 66, 1, 1978.
8. F. W. Harris, L. K. Post, Polymer Preprints, 16, 622, 1975.
9. B. B. Коршак, М. И. Штильман, В. Д. Крамар, Химия и химич. технол., 21, 1074, 1978.
10. Дж. Гринштейн, М. Винц, Химия аминокислот и пептидов, «Мир», 1965, стр. 763.
11. М. И. Штильман, Н. С. Лялюшко, В. Д. Крамар, Г. Г. Чичева, В. В. Коршак, Химия и химич. технол., 21, 961, 1978.
12. В. В. Коршак, М. И. Штильман, В. Д. Крамар, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, стр. 112.
13. М. И. Штильман, В. В. Коршак, Н. С. Лялюшко, Н. С. Полухина, Т. П. Залукаева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, вып. 86, стр. 163.
14. H.-D. Jakubke, E. Busch, Z. Chem. 13, 105, 1973.

УДК 541.64:537.52

АКТИВАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ В БАРЬЕРНОСКОЛЬЗЯЩЕМ РАЗРЯДЕ И ЕЕ АДГЕЗИЯ К БУМАГЕ

Туркина Е. С., Балог И. И., Яхнин Е. Д.

При решении ряда технологических задач возникает необходимость повышения адгезионных свойств полимерных пленок. Известны различные способы активации поверхности полимеров [1—6]. Одним из них является обработка в электрическом разряде [7—11]. При этом целесообразно использовать барьерноскользящий разряд [12], обладающий относительно широкой зоной ионизации. Последнее позволяет повысить равномерность обработки, увеличить время воздействия разряда на полимер при меньшей поверхностной плотности тока и энергии, снизить вероятность пробоя или прожигания активируемого материала.

Цель работы — изучение процесса активации ПЭ-пленки в барьерноскользящем разряде с целью повышения ее адгезионных свойств.

Пленку обрабатывали в специальном лабораторном разрядном устройстве (рис. 1) между двумя электродами при напряжении до 12 кв. Зазор между стержневым 1 и кольцевыми 2 электродами был равен 1 мм. Образцы пленки 3 размером 160×65 мм укрепляли на стержневом электроде.

Как видно из схемы (рис. 1), пленку располагали в двух зонах обработки. Это позволило разделить и оценить вклад в активационный эффект непосредственного действия разряда (включающего электронно-ионную бомбардировку и ультрафиоле-