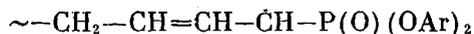


составляет обычно 0—20%. Повышенное содержание 3,4-звеньев, по-видимому, обусловлено большими стерическими препятствиями фосфорсодержащей группировки и меньшей ее способностью к стабилизации растущего аллильного макрорадикала структуры



по сравнению с углеродсодержащими заместителями.

Полученные полимеры стабильны при нагревании в атмосфере воздуха до 310—405° (рис. 3, таблица). В области 360—440° происходит глубокое разложение фосфорсодержащих полидиенов и при 500° потеря массы составляет 70—80%. Уменьшение термостойкости при введении атомов брома согласуется с более низкой энергией разрыва связи C—Br (301,2 кдж/моль) по сравнению с энергией связи C—H (431 кдж/моль). Все полученные полимеры мгновенно загорают при вынесении из пламени.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
3 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Шульдин, С. В. Яковлева, Х. Г. Санатуллин, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., *B11*, 272, 1969.
2. Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, Л. В. Богданова, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., *B17*, 563, 1975.
3. Л. Н. Машляковский, С. Г. Бодров, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., *B17*, 715, 1975.
4. Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, А. В. Догадина, Б. И. Ионин, С. А. Смирнов, Высокомолек. соед., *A18*, 308, 1976.
5. Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, В. А. Захаров, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, *49*, 54, 1979.
6. Ю. Л. Спирин, Реакции полимеризации, «Наукова думка», 1977, стр. 69.
7. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1966, стр. 38.

УДК 541.64:547.39

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА-4 И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Кудайбергенов С. Е., Шалхметов Ш. Ш., Бектуров Е. А.

Полиамфолиты — интересный класс полиэлектролитов — имеют большое значение в живой природе. Поскольку большинство изученных полиамфолитов в изоэлектрической точке становятся нерастворимыми [1], то исследование амфотерных полиэлектролитов, растворимых в указанной области, представляет несомненный интерес. Следует также отметить, что в настоящее время практически не изучены гидродинамические и конформационные параметры полимерных амфолитов вблизи изоэлектрической точки.

Полиамфолиты на основе 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 (ПП) и акриловой кислоты (АК) синтезированы методом радикальной сополимеризации в растворе диметилформамида в присутствии инициатора ДАК (0,1% от веса мономеров) при 60°. Полученные сополимеры состава 78 ПП : 22 АК, 53 ПП : 47 АК, 20 ПП : 80 АК и 40 ПП : 60 АК многократно пересаждали из раствора в ДМФ диэтиловым эфиром и сушили до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу при комнатной температуре. Состав сополимеров определяли элементным анализом и методами потенциометрического и кондуктометрического титрования. Фракционирование сополимера со-

става 40 ПП : 60 АК, полученного в азеотропной смеси, проводили методом дробного осаждения из 2%-ного метанолового раствора диэтиловым эфиром. Характеристические вязкости сополимеров измеряли в вискозиметре Уббелюде; молекулярные массы определяли на ультрацентрифуге типа 3170/в методом Арчибальда при 25°. Архимедов множитель ($1-\nu\rho$) для сополимера состава 40 ПП : 60 АК определен пикнометрически [2] в 0,1 н. КВг и равен 0,2460; pH растворов задавали добавлением КОН или HCl, ионную силу — нейтральной солью КВг. Использованные растворители очищали по общепринятой методике [3].

Из литературных данных известно, что растворимость полиамфолитов вблизи изоэлектрической точки обусловлена образованием цвиттерионов [4]. Особенности поведения полимерных амфолитов в указанной области

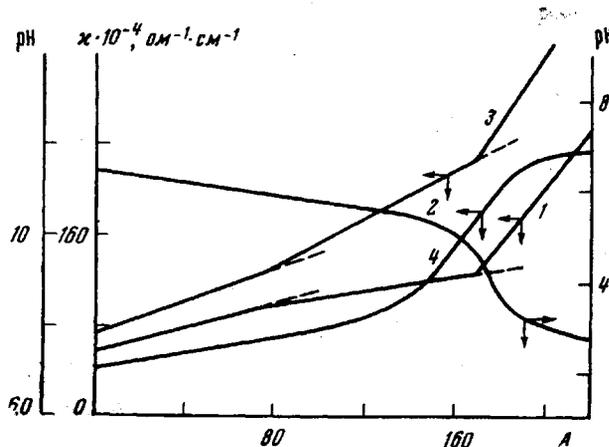


Рис. 1. Кондуктометрическое (1, 3) и потенциметрическое (2, 4) титрование сополимера состава 53 ПП : 47 АК. А — количество добавленной 0,1 н. HCl или 0,1 н. КОН в мг-эке на 100 г сополимера

также связывают со способностью к диссоциации их кислотных и основных групп, концентрацией диполярных ионов, которая зависит от состава полиамфолитов, т. е. от содержания в полимерной молекуле того или иного вида ионизируемых групп [5].

В работах [6, 7] сообщалось, что сочетание кондуктометрического и потенциметрического титрования полиамфолитов позволяет отличить как «свободные» группы, так и цвиттерионы, сосуществующие вблизи изоэлектрической точки.

На рис. 1 приведены кривые кондуктометрического и потенциметрического титрования сополимера состава 53 ПП : 47 АК. При титровании сополимера кислотой на кондуктометрической кривой наблюдаются два излома, соответствующие разделному титрованию «свободных» $>N$ -групп и COO^- ионов, и они удовлетворительно совпадают с изломами кондуктометрической кривой титрования сополимера щелочью, что указывает на последовательное титрование «свободных» $COOH$ -групп и $>NH^+$ -ионов. В то же время на кривых потенциметрического титрования сополимера обнаруживается только один перегиб, соответствующий полному количеству титруемых «свободных» групп и ионов. Это, по-видимому, связано с перекрыванием областей диссоциации групп и ионов, что не позволяет отличить их друг от друга. Ранее [8] было отмечено, что при приближении к изоэлектрической точке становится все труднее титровать те или иные группы.

Таким образом, методами потенциметрического и кондуктометрического титрования обнаружено образование цвиттерионов в полиамфолите состава 53 ПП : 47 АК, которое обуславливает растворимость макромолекулы в изоэлектрической точке.

Зависимости приведенной вязкости от рН для трех сополимеров различного состава показаны на рис. 2. Если растворимость в воде сополимера, состав которого близок к эквимольному, связана с большей концентрацией цвиттерионов, то для других составов концентрация диполярных ионов в изоэлектрической точке недостаточна, чтобы обеспечить их растворимость. Следует, однако, отметить аномально низкие значения характеристической вязкости в щелочной области для сополимера, содержащего максимальное количество ПП-групп. Это можно объяснить гидрофобными взаимодействиями ПП-групп, которые, как было показано в работе [9], приводят к дополнительному скручиванию цепей макромолекул, однако, электростатиче-

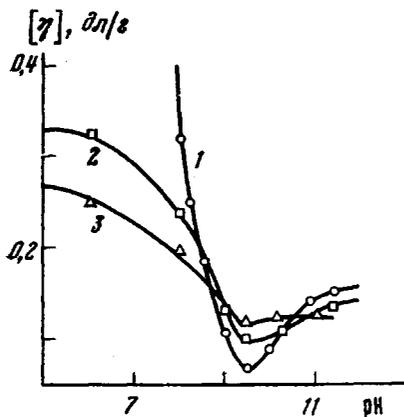


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости $\eta_{уд}/с$ от рН для трех сополимеров: 1 – 78 ПП : 22 АК; 2 – 20 ПП : 80 АК; 3 – 53 ПП : 47 АК

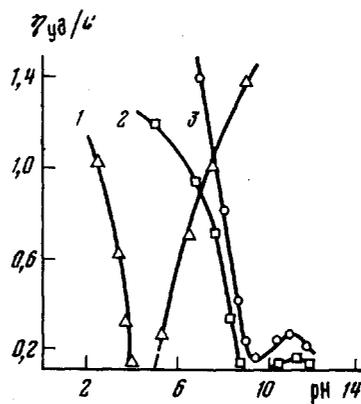


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $[\eta]$ от рН для сополимера состава 53 ПП : 47 АК в присутствии различных концентраций п. КВг: 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 1,0

ское отталкивание COO^- ионов удерживает молекулы полимера в растворе в области высоких значений рН.

На рис. 3 показаны зависимости $[\eta]$ от рН для сополимера состава 53 ПП : 47 АК при различных ионных силах вблизи изоэлектрической точки. Действительно, наблюдается некоторое увеличение гидродинамических размеров полиамфолита с ростом ионной силы, обусловленное тем, что низкомолекулярный электролит, экранируя заряды на макромолекулах, способствует разворачиванию статистического клубка. Это подтверждает ранее высказанное предположение [8, 10] о том, что вблизи изоэлектрической точки с ростом ионной силы гидродинамические размеры молекул полиамфолита увеличиваются.

Наряду с этим определенный интерес представляет влияние температуры и органических растворителей на гидродинамические размеры молекул полимерного амфолита, растворимого в изоэлектрической точке. Оказалось, что с увеличением температуры в воде значение характеристической вязкости заметно снижается и в области 65° раствор мутнеет. Данное явление, возможно, связано с усилением гидрофобных взаимодействий ПП-групп с ростом температуры, а также с приближением к нижней критической температуре смешения [11, 12]. Добавка небольшого количества ДМФ предотвращает появление осадка вплоть до 80° и характеристическая вязкость снижается плавно. Это связано, по-видимому, с ослаблением гидрофобных взаимодействий в присутствии органического растворителя.

Влияние состава растворителя на размеры статистического клубка полиамфолита показано на рис. 4. Значительный рост $[\eta]$ с увеличением доли метилового спирта, вероятно, связан с уменьшением диэлектрической проницаемости и улучшением качества растворителя.

Гидродинамические характеристики полиамфолита состава 40 ПП : 60 АК при различных рН в присутствии 0,01 н. КВr

[η], дл/г		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[η], дл/г		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
рН 4,80	рН 8,70		рН 4,80	рН 8,70	
1,78	0,29	600	0,62	0,26	190
1,52	0,29	500	0,55	0,23	166
0,76	0,29	250	0,46	0,20	140
0,65	0,26	200	0,22	0,10	60

Далее была предпринята попытка изучить гидродинамические и конформационные свойства полиамфолита состава 40 ПП : 60 АК при различных рН (таблица).

Из логарифмической зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы при различных рН и $\mu=0,01$ найдены константы K_η и a

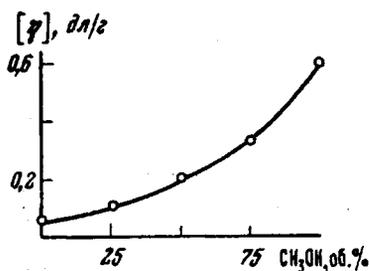


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ от состава растворителя 0,005 н. КВr— CH_3OH вблизи изоэлектрической точки. Состав сополимера 53 ПП : 47 АК

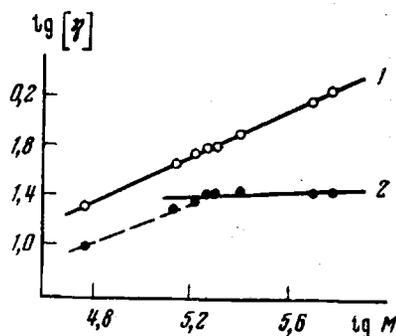


Рис. 5

Рис. 5. Логарифмические зависимости $[\eta]$ от M при рН 4,80 (1) и 8,70 (2) и $\mu=0,01$ (н. КВr)

уравнений типа Марка — Куна — Хаувинка. Данные, приведенные на рис. 5, показывают, что в области рН, сильно удаленной от изоэлектрической точки, полиамфолит ведет себя как основной полиэлектролит и его молекулы сильно развернуты, о чем свидетельствует высокое значение $a=0,93$. Напротив, вблизи указанной точки образование внутримолекулярных ионных связей приводит к более компактной конформации и значение экспонента a , близкое к нулю, указывает на слабую зависимость размеров макромолекул от молекулярной массы полимера.

Аналогичные результаты были получены Кушнером и Френкелем [13] при исследовании водных растворов белков. Они обнаружили различную логарифмическую зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы нативных белков в водных растворах и для этих же белков с ликвидированными дисульфидными связями в спирализующих растворителях. Не исключено, что в стабилизации компактной структуры полиамфолита вблизи изоэлектрической точки наряду с ионными контактами существенный вклад вносят гидрофобные взаимодействия боковых радикалов. Появление же молекулярно-массовой зависимости в области $M \leq 60 \cdot 10^{-3}$ объясняется тем, что при молекулярной массе меньше критической, длина макромолекулы становится недостаточной для образования внутримолекулярных солевых мостиков, приводящих к скручиванию клубка [14] и зависимость $[\eta]$ от M приобретает обычный вид.

Таким образом, совокупность полученных данных указывает на существенное изменение гидродинамических размеров полиамфолита при изменении рН, т. е. в исследованной системе осуществляется переход от набухшего клубка к более компактной конформации. Кроме того, показано увеличение гидродинамических размеров молекул полиамфолита вблизи изоэлектрической точки с ростом ионной силы раствора и отсутствие их зависимости от молекулярной массы полимера.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Katchalsky, J. R. Miller, J. Polymer Sci., 13, 57, 1954.
2. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, «Наука», 1965.
3. А. Гордои, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.
4. T. Alfrey, R. M. Fuoss, H. Morawetz, H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., 74, 438, 1952.
5. В. С. Лебедева, Р. К. Газурина, Высокомолек. соед., 6, 1353, 1964.
6. R. P. Mitra, M. Atreyi, R. C. Gupta, J. Electroanal. Chem., 17, 227, 1968.
7. R. P. Mitra, M. Atreyi, R. C. Gupta, J. Electroanal. Chem., 15, 399, 1967.
8. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Мир», 1965.
9. С. Я. Любина, А. А. Стрелина, Ж. С. Согомоянц, С. Н. Дмитриенко, О. З. Короткина, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Высокомолек. соед., А12, 1510, 1970.
10. G. Ehrlich, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3764, 1954.
11. Т. Н. Некрасова, А. Г. Габриэлян, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., Б10, 297, 1968.
12. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, В сб. Успехи химии и физики полимеров, 1970.
13. В. П. Кушнер, С. Я. Френкель, Биохимия, 27, 1111, 1962.
14. Е. А. Бектуров, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», 1975.

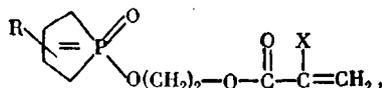
УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОЛЕНГЛИКОЛЬАКРИЛАТОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ α -ЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

Арбузов Б. А., Муслинкин А. А., Вырина Н. Н.,
Капустина Н. М., Коваленко В. И., Таврин А. Е.

Полимерные материалы, содержащие в своем составе фосфоленовые группы, представляют значительный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Предложено, например, полимеры этого типа использовать в качестве огнестойких антисептических и противогнилостных материалов [1], а также катализаторов карбодимидообразования при синтезе пенопластов [2].

В научной литературе и патентах описано всего несколько случаев получения полимеров с фосфоленовыми группами. При этом использованы два метода, один из которых предусматривает прививку фосфоленовых групп к полимерной матрице [2, 3], другой — полимеризацию фосфорорганических мономеров (ФОМ), содержащих фосфоленовые фрагменты. В качестве таких ФОМ предложены фосфоленгликольакрилаты и α -замещенные акрилаты [4, 5] общей формулы



где R=H, CH₃; X=H, CH₃, F, которые обладают свойством полимеризоваться [6] и сополимеризоваться с другими мономерами [7].