

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**  
**Краткие сообщения**

Том (Б) **XXII**

1980

№ 3

УДК 541.64:547.82

**ОБ ОГРАНИЧЕНИИ РОСТА ЦЕПИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-МЕТИЛ-5-ЭТИНИЛПИРИДИНА**

*Кольцова Л.С., Кузаев А.И., Чausсер М.Г.,  
Черкашин М.И.*

При радикальной полимеризации 2-метил-5-этинилпиридин (МЭП) образуются продукты низкой ММ [1–3], состав которых изучен недостаточно. В настоящей работе исследовалось ММР продуктов термической и инициированной ДАК полимеризации МЭП.

Гель-хроматографическое разделение продуктов полимеризации 1 г МЭП в продутых аргоном и запаянных ампулах диаметром 20 мм и объемом 30 мл проводили на хроматографе «Уотерс» с тремя последовательно включенными колонками со стирогелями пористостью 200, 500 и 1000 Å по методике [4], элюент ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, концентрация растворов при аналитическом и препартивном фракционировании соответственно 0,1–0,2 и 1,0–1,5%. В последнем случае на выходе из колонки отбирали порции объемом по 5 мл, элюент отгоняли под вакуумом и остаток повторно хроматографировали. Обсчет хроматограмм и построение функций ММР проводили по методике [4].

Как при термической, так и при инициированной полимеризации МЭП образуются продукты с низкими ММ. Обычный метод построения калибровочной кривой с использованием полимеров с узкими ММР и различ-

**Значения параметров ММР и олигомерный состав продуктов термической и инициированной полимеризации МЭП**

Инициирование	Образец, №	Условия полимеризации			$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Содержание (вес. доли)			
		концен- трация мономе- ра, моль/л	$T, ^\circ C$	Время, часы			димера	тримера	терпа- мера	пента- мера
Термическое	1	В массе	160	1	460	1,28	8,07	36,5	12,67	10,25
	2	То же	160	5	500	1,31	6,54	28,04	14,27	12,22
	3	3,15	160	1	355	1,00	6,5	84,85	3,26	2,96
	4	3,15	160	5	425	1,26	12,36	35,89	14,08	12,17
	5	0,9	160	1	360	1,11	9,09	75,57	4,13	3,58
	6	0,9	160	5	415	1,14	7,64	48,46	14,37	10,37
ДАК (4 вес. %)	7	В массе	75	1	645	1,32	3,17	17,53	4,35	8,62
	8	То же	75	5	650	1,32	4,43	15,66	4,37	7,72
	9	»	115	0,25	535	1,26	8,68	16,97	11,37	13,04
	10	»	115	1	620	1,27	2,63	18,02	7,67	10,42
	11	»	115	5	600	1,28	1,98	20,77	8,13	11,78
	12	3,15	115	1	570	1,24	3,28	19,13	12,03	13,29
	13	3,15	115	5	570	1,24	3,28	19,13	12,03	13,29
	14	0,9	115	1	500	1,19	4,83	21,76	19,89	18,44
	15	0,9	115	5	500	1,19	4,83	21,76	19,89	18,44

ными ММ в данном случае непригоден, поэтому было предпринято препаративное фракционирование для выделения соединений со степенью полимеризации  $P_n=2, 3, 4$  и  $5$ . Хроматограммы этих и индивидуальных соединений, использованных для построения калибровочной кривой, представлены на рис. 1. По значению объемов удерживания олигомеров с известной степенью полимеризации построена калибровочная зависимость (рис. 2, I).

Результаты аналитической и препаративной ГПХ указывают на пик, характерный для всех образцов и не укладывающийся на полученную калибровочную кривую. Поскольку при радикальной полимеризации МЭП

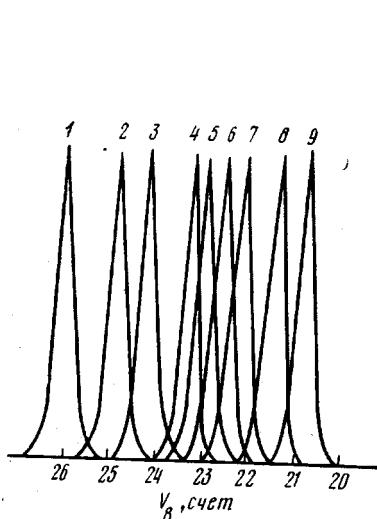


Рис. 1

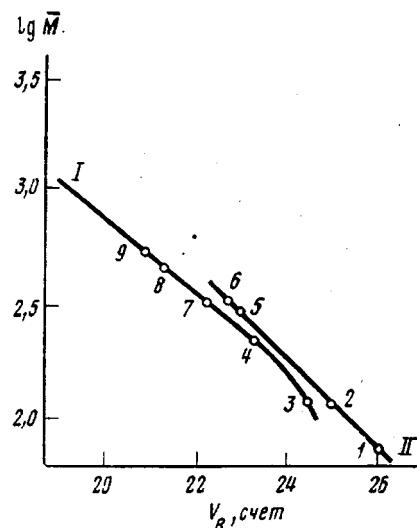


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы: бензола (1), мезитилена (2), МЭП (3), 1,4-бис-(2-метилпиридил-5)-бутадиена-1,3 (4), 1, 3, 5-трифенилбензола (5), трипиколилбензола (6), линейного тримера (7), тетрамера (8) и пентамера (9).  $V_R$  — объем удерживания в единицах счета (один счет равен 5 мд)

Рис. 2. Зависимость между  $\lg \bar{M}$  и  $V_R$  для полимера МЭП (I) и замещенных бензолов (II)

Номера точек соответствуют соединениям, гель-хроматограммы которых приведены на рис. 1

образуется циклический тример — тризамещенный бензол [1–3], была построена калибровочная зависимость для тризамещенных бензолов. Как видно из рис. 2, II, положение пика полученного соединения близко к расположению 1,3,5-трифенилбензола и хорошо укладывается на калибровочную зависимость, что свидетельствует о принадлежности этого пика к циклическому тримеру МЭП — трипиколилбензолу. Наряду с циклическим тримером в исследованных образцах содержится значительное количество линейного тримера. Объемы удерживания их близки. Это приводит к появлению на хроматограмме уширенного пика (объем удерживания  $V_R = 22$ – $23$ ), характеризующего оба названных тримера.

Из таблицы и рис. 3 видно, что как при инициированной, так и при термической полимеризации образуются полимеры с  $\bar{M}_n=400$ – $600$  и узким ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1$ – $1,3$ ). В случае инициированной полимеризации ММ и состав полученных продуктов не зависят от времени полимеризации. При термической полимеризации средняя ММ полученных продуктов увеличивается во времени, что связано с уменьшением концентрации циклического тримера (в пересчете на превращенный мономер). Уменьшение концентрации циклического тримера во времени наблюдали и при термической полимеризации фенилацетилена [5].

Из данных ММР о составе продуктов следует, что при термической полимеризации образуется гораздо больше циклического тримера, чем при инициированной. Это можно объяснить предположив, как было сделано ранее для термической полимеризации арилацетиленов [1, 5, 6], образование трипикалилбензола в результате взаимодействия инициирующей частицы — бирадикала с третьей молекулой мономера. Низкие значения ММ полимеров, образующихся как при термической, так и при инициированной полимеризации МЭП, и их малая зависимость от концентрации мономера свидетельствуют о значительной передаче цепи на мономер.

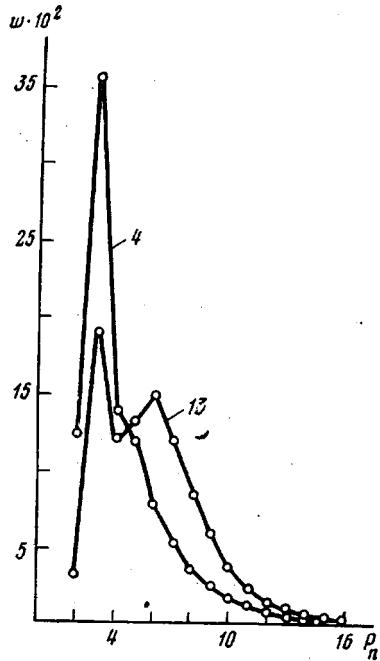


Рис. 3

Рис. 3. Весовые функции ММР полимера МЭП. Здесь и на рис. 4 обозначения кривых соответствуют номерам в таблице ( $w$  — весовая доля)

Рис. 4. Числовые функции в логарифмических координатах ( $N_i/\sum N_j$  — числовая доля)

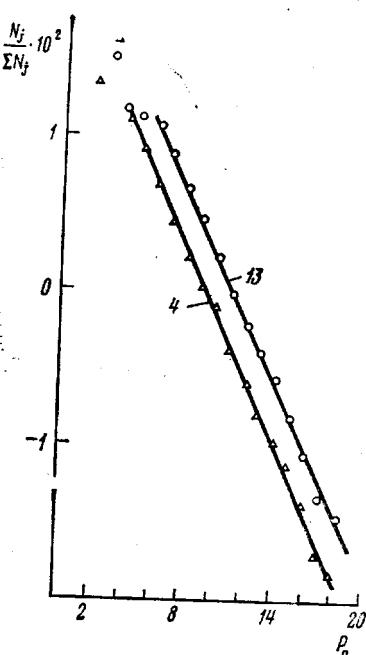


Рис. 4

Сложность описания полученных нами экспериментальных кривых ММР с помощью каких-либо теоретических функций заключается в том, что для первых членов ряда вероятность роста цепи зависит от степени полимеризации  $P_n$ . Как видно из рис. 4, на котором приведены числовые функции в логарифмических координатах, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые при  $P_n \geq 4$  в случае термической и  $P_n \geq 6$  в случае инициированной полимеризации. Следовательно, вероятность роста цепи не зависит от ее длины при указанных значениях  $P_n$ .

Таким образом, полученные экспериментальные данные не согласуются с общепринятыми представлениями о том, что причиной обрывка материальной цепи при полимеризации ацетиленов является инактивация реакционного центра в процессе роста цепи вследствие делокализации неспаренного электрона или заряда растущего макрорадикала по цепи сопряжения [7].

В заключение считаем своим приятным долгом выразить признательность Ал. Ал. Берлину за обсуждение изложенных результатов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Банзырев, И. М. Щербакова, М. И. Черкашин, И. Д. Калихман, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1762.
2. М. Г. Чаусер, Ю. М. Родионов, М. И. Черкашин, Докл. АН СССР, 230, 1120, 1976.
3. M. G. Chauser, Yu. M. Rodionov, M. I. Cherkashin, J. Macromolec. Sci., A11, 1113, 1977.
4. А. И. Кузнецов, С. Д. Колесникова, А. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед. A17, 1327, 1975.
5. T. Provder, M. T. Jackson, 6<sup>th</sup> International Seminar on Gel Permeation Chromatography, Miami Beach, 1968, p. 181.
6. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
7. Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972, стр. 23.

УДК 541.64:543.422.27

## ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ СПИНОВОГО ЗОНДА В ГИДРОГЕЛЯХ СПИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

*Стародубцев С. Г., Георгиева В. Р., Павлова Н. Р.,  
Кабанов В. А.*

Гидрогели спицких синтетических гидрофильных полимеров находят все более широкое практическое применение в качестве материалов для эндопротезирования, контактных линз, полуупрочненных мембран для гемодиализа, носителей иммобилизованных ферментов и т. д. В настоящее время наибольшее распространение получили гели на основе монометакрилата этиленгликоля (МЭГ) [1] и композиции из сополимеров МЭГ с более гидрофильными мономерами: N-винилпирролидоном (ВП), метакриловой кислотой и др.

В ряде случаев первостепенное значение для практических применений приобретает проницаемость подобных гелей для различных низкомолекулярных соединений. В частности, одним из параметров, определяющих пригодность контактных линз для постоянного ношения, является их проницаемость для кислорода воздуха [2]. В связи с этим значительный теоретический и практический интерес представляет количественная оценка влияния химической природы гидрогеля, степени его спшивания и содержания в нем воды на молекулярную подвижность растворенных в геле низкомолекулярных соединений.

Результаты ранее проведенных исследований показали, что коэффициенты поступательной диффузии растворенных в геле веществ возрастают при увеличении степени гидратации и размеров пор образца [3, 4]. Увеличение концентрации спицующего агента в геле в пределах от 0,02 до 3% приводит лишь к незначительному уменьшению коэффициентов поступательной диффузии низкомолекулярных соединений [3]. В то же время в литературе отсутствуют данные, позволяющие судить о влиянии химической природы гидрогелей на молекулярную подвижность их низкомолекулярных компонентов.

Для решения поставленной задачи в данной работе был применен метод спинового зонда, интенсивно развивающийся в последние годы для исследования полимеров (особенно в работах советских авторов) [5]. В качестве спинового зонда использован гидрофильный иминоксильный стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил, из спектров ЭПР которого рассчитывались времена корреляции и коэффициент вращательной диффузии. Интенсивность вращательных движений молекул спинового зонда характеризует микровязкость среды в окрестности радикала