

**ЧЕРЕДУЮЩАЯСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1
С АКРИЛОНИТРИЛОМ**

*Иванчева Н. И., Спевак Л. Л., Смольянова О. В.,
Григорьев В. А., Клейнер В. Н.*

Известно, что сополимеризация сильного электронодонора с мономером, обладающим достаточно высокими электроноакцепторными свойствами, приводит к образованию альтернативных сополимеров [1, 2]. Донорно-акцепторное взаимодействие между сомономерами открывает возможность получения чередующихся сополимеров на базе высших α -олефинов, т. е. мономеров, которые не полимеризуются по свободнорадикальному механизму [3].

При использовании таких полярных мономеров, как акрилонитрил (АН) и акриловые эфиры, которые обладают относительно слабыми электроноакцепторными свойствами, необходимо введение в процесс чередующейся сополимеризации комплексующих агентов [3, 4]. Было показано [5], что кислоты Льюиса, комплексуясь с полярными мономерами, увеличивают их электроноакцепторную способность, так что различие донорно-акцепторных свойств сомономеров становится достаточным для протекания чередующейся сополимеризации.

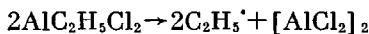
Сополимеризация была исследована на примере 4-метилпентена-1 (МП) и АН. В качестве комплексующего агента для увеличения акцепторной способности АН был использован этилалюминийдихлорид, так как он, согласно лит. данным [4], обладает достаточно высокой комплексующей способностью и вместе с тем имеет невысокую энергию диссоциации связи Al—C.

Мономеры и растворитель (толуол) очищали по общепринятой методике и сушили CaH_2 и над металлическим Na . $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ для очистки от примесей перегоняли под вакуумом и использовали в виде раствора в толуоле. Для приготовления комплекса АН с $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ в тщательно высушеннюю, отвакуумированную и охлажденную до -78° ампулу в токе аргона вводили определенное количество $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ в толуоле и по каплям при постоянном перемешивании добавляли рассчитанное количество АН. Комплекс выдерживали при комнатной температуре в течение заданного времени. В ампулу, содержащую комплекс АН с $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, в токе аргона загружали МП при -78° , затем ампулу запаивали. Процесс сополимеризации прерывали, вводя в ампулу небольшое количество этанола в смеси с HCl для разложения $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$. Сополимер высаживали в 10-кратный избыток спирта. Полимер сушили под вакуумом при $40-50^\circ$. При проведении сополимеризации, инициированной освещением лампой ПРК-4, использовали ампулу из кварцевого стекла.

Характеристическую вязкость сополимеров измеряли в растворе ДМФ при 30° , а состав сополимеров изучали методом элементного анализа. Строение комплексов АН с $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ и МП — АН — $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ изучали методом ЯМР на частоте 80 МГц при комнатной температуре на спектрометре типа «Тесла-BS-487-В».

Образование комплекса АН с $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ было доказано в работе [6] на основании химического сдвига сигналов метиленовых протонов $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ в спектрах ЯМР в индивидуальном соединении и в смеси с АН. Изученный нами спектр толуольного раствора эквимольной смеси АН — $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ — МП показал дальнейшее увеличение химического сдвига протонов CH_2 -группы $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, что свидетельствует об образовании тройного молекулярного комплекса в данной системе.

Согласно лит. данным [3, 4, 6], чередующаяся сополимеризация акрилового мономера с мономером-донором в присутствии кислоты Льюиса инициируется этильными радикалами, образующимися при разложении $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$



На основании данных, представленных на рис. 1 (кривая 1), конверсия мономеров при «спонтанной» сополимеризации резко увеличивается с увеличением времени выдержки комплекса АН — $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, что, очевидно, связано с увеличением эффективности инициирования этильными ра-

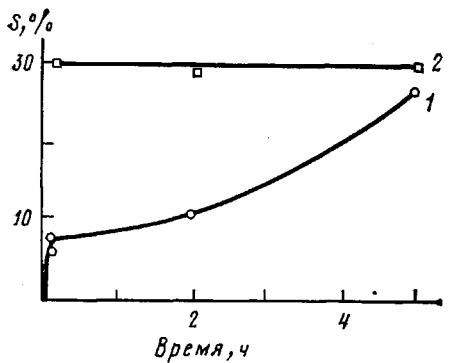


Рис. 1

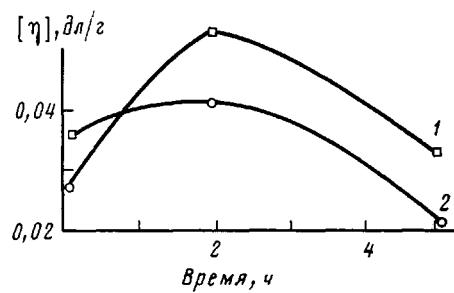


Рис. 2

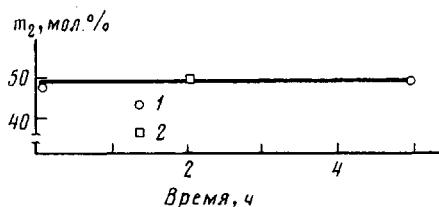


Рис. 3

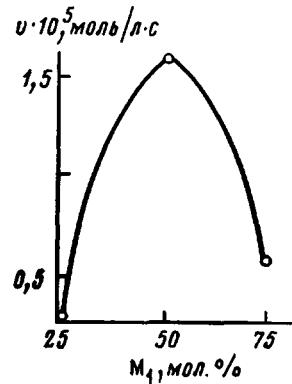


Рис. 4

Рис. 1. Влияние времени выдержки эквимольного комплекса АН - $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ на конверсию мономеров при «спонтанной» сополимеризации (1) и при освещении лампой ПРК-4 (2). $[\text{МП}] + [\text{АН}] = 3,62$ моль/л; 25°

Рис. 2. Влияние времени выдержки комплекса АН - $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ на $[\eta]$ сополимеров при «спонтанной» сополимеризации (1) и при освещении лампой ПРК-4 (2). $[\text{МП}] + [\text{АН}] = 3,62$ моль/л; 25°

Рис. 3. Зависимость содержания АН в сополимере от времени выдержки комплекса АН - $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$. $[\text{МП}] : [\text{АН}] = 1 : 1$ (1), $3 : 1$ (2). $[\text{МП}] + [\text{АН}] = 3,62$ моль/л; 25° («спонтанная» сополимеризация)

Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации МП (M_1) с АН от состава мономерной смеси $[\text{АН}] : [\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2] = 1 : 1$, $[\text{МН}] + [\text{АН}] = 3,62$ моль/л; 25° (освещение лампой ПРК-4)

дикалами процесса сополимеризации. Закономерно, что в случае инициирования сополимеризации УФ-светом время выдержки комплекса уже не влияет на выход сополимера (рис. 1, кривая 2).

На рис. 2 (кривая 1) представлена зависимость характеристической вязкости сополимера $[\eta]$ от времени выдержки комплекса. Как видно из рисунка, кривая 1 проходит через максимум, т. е. при выдержке комплекса в течение 2 ч образуется наиболее высокомолекулярный продукт. Аналогичная зависимость для сополимеризации, инициированной УФ-светом, представлена на кривой 2. Как и следовало ожидать, в этом случае $[\eta]$ ниже, чем $[\eta]$ для «спонтанной» сополимеризации и мало зависит от времени выдержки комплекса (5 мин и 2 ч), но уменьшается при 5-часовом старении комплекса, очевидно, вследствие того, что в этом случае количество «спонтанных» этильных радикалов сравнимо с количеством радикалов, образующихся в результате инициирования процесса УФ-светом. Скорости «спонтанной» и инициированной светом сополимеризации, рассчитанные из опытных данных, составляют в среднем $7 \cdot 10^{-7}$ и $1,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с.

$\cdot 10^{-5}$ моль/л·с соответственно, т. е. скорость «спонтанной» сополимеризации примерно на порядок ниже скорости сополимеризации, инициированной УФ-светом.

Исследование полученных сополимеров элементным анализом на азот показало независимость состава сополимеров от времени выдержки комплекса (рис. 3). При 2-часовом старении комплекса была доказана независимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров (рис. 3, точка 2).

Исследование зависимости скорости сополимеризации от состава исходной смеси подтвердило еще одно условие сополимеризации: максимальный выход сополимера при эквимольном исходном соотношении мономеров (рис. 4).

Для решения вопроса о механизме чередующейся сополимеризации МП с АН, т. е. для оценки доли механизма «гомополимеризации» тройного молекулярного комплекса и механизма перекрестного роста цепи, необходимо продолжить исследование сополимеризации указанных мономеров с целью получения ряда необходимых кинетических данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Masaaki Hirooka, Hiroshi Yabuushi, Shohachi Kawasumi, Kohei Nakaguchi. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1973, v. 11, 6, p. 1281.
2. *Фурукава Дж. Высокомолек. соед. А*, 1979, т. 21, № 11, с. 2591.
3. *Yasuo Koma, Naoyuki Koide, Akira Tanaka, Kazuyoshi Iimura, Masatami Takeda. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1979, v. 17, 2, p. 465.
4. *Hirai Hidefumi. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1976, v. 11, p. 47.
5. *Imoto M., Otsu T., Nakabayashi M. Macromolec. Chem.*, 1963, v. 65, p. 194.
6. *Kharas G. B., Kleiner V. I., Stotskaya L. L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1978, v. 16, p. 3233.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
10.XI.1980

УДК 541(183+64):547.96

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП В СЕТЧАТЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИЮ БЕЛКОВ

**Орлиевская О. В., Костарева И. А., Пономарева Р. Б.,
Папукова Г. П., Самсонов Г. В.**

Широкое использование ионообменных методов для выделения белковых веществ выдвигает задачу определения оптимальных условий взаимодействия белков с ионообменными материалами. Модельными системами для выяснения электрохимических закономерностей этого взаимодействия могут служить системы диполярный ион — монофункциональный спиртый полиэлектролит [1]. Теоретический анализ равновесной ионообменной сорбции в модельных системах показывает, что зависимость сорбции от pH равновесного раствора описывается кривой с максимумом, положение которого определяется кислотностью полиэлектролита и изоэлектрической точкой сорбируемого иона [2]. Ранее нами было показано, что для слабокислотного сетчатого полиэлектролита марки КМТ положение pH максимума сорбции белков зависит от их изоэлектрического pH (pI) и в случае кислых белков $pH_{max}=pI$ [3]. Значительный интерес представляет также исследование зависимости сорбции от электрохимических характеристик полиэлектролита, в частности сетчатых метакриловых полимеров, структур-