

сшитого полимера, полученного сополимеризацией модифицированного гепарина с одним из гидрофильных мономеров, от природы растворителя и времени вымывания. Из рисунка видно, что наиболее активно гепарин вымывается из геля плазмой крови, но для каждого из элюентов радиоактивность устойчива во времени. При исследовании вымывания гепарина, связанного с полимером ионными связями, степень элюции гепарина под действием плазмы составляла 90–98% в течение первых четырех часов промывания [6]. Поскольку в исследованных нами полимерах радиоактивность даже после 60 сут отмывания составляет больше 80% от исходной и практически не меняется после 6 месяцев, можно сделать вывод о том, что в этом случае молекулы гепарина химически встроены в полимерные цепи и прочно связаны с матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

- Платэ Н. А., Балуев Л. И., Гумирова Ф. Х. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1505.
- Platé N. A., Valuev L. I., Gumiroyva F. Ch. In: Short Communications of 26 International Symposium on Macromolecules. (Preprints) Mainz (BRD): 1979, v. III, p. 1552.
- Stempel G. H. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 13, p. 2299.
- Ульянов А. М., Ляпина Л. А. Успехи современной биологии, 1977, т. 83, № 1, с. 69.
- Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвиник М. М. Химия природных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 129.
- Falb R. D., Grode G. A., Takahashi M. T., Leininger R. J. Advances Chem. Ser., 1968, v. 87, № 1, p. 181.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

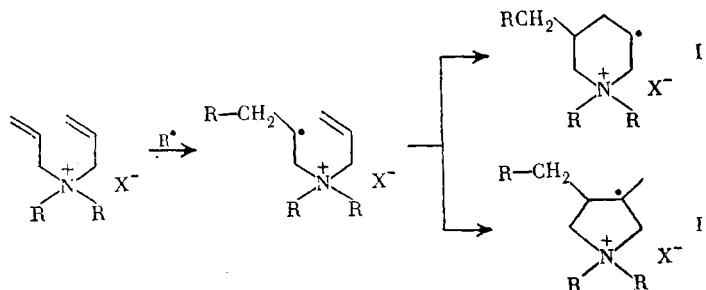
Поступила в редакцию
24.IV.1981

УДК 541.64:539.2

О ЦИКЛОЛИНЕЙНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ-N, N-ДИАЛКИЛ-N, N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙГАЛОГЕНИДОВ

Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Крапивин А. М.,
Шрейдер В. А., Кабанов В. А.

Как известно, полимеры на основе мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-дияллиламмонийгалогенидов, обладающие ценными свойствами, характеризуются циклолинейной структурой. Ранее считалось [1], что полимеризация таких мономеров приводит в основном к шестичленным циклам



Однако изучение строения полимеров и соответствующих низкомолекулярных моделей методом ЯМР ^{13}C спектроскопии показало, что рост макромолекул протекает и через образование пятичленных циклов II, а в случае полидиметилдиаллиламмонийхлорида (ПДМАХ), полученного полимеризацией диметилдиаллиламмонийхлорида (ДМАХ) в водных растворах при глубокой конверсии, полимерные цепи состоят в основном, если

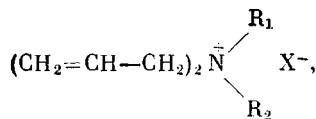
не исключительно, из пятичленных циклов, причем преимущественно в 3,4-*цис*-конфигурации [2, 3].

Начатые недавно исследования кинетики радикальной полимеризации мономеров указанного ряда показывают [4, 5], что эти процессы характеризуются специфическими кинетическими особенностями. Так, например, скорость полимеризации ДМАХ, а также N,N-диэтил-N,N-диаллиламмоний-хлорида (ДЭАХ) в водных растворах резко и нелинейно растет с увеличением исходной концентрации мономера, причем скорость инициирования при этом не изменяется. Эти эффекты наблюдаются и в органических растворителях, например в метаноле. Кроме того, показано, что на скорость полимеризации мономеров рассматриваемого ряда и на эффективную константу передачи цепи на мономер c_m существенно влияет природа N-алкильного заместителя и противоиона в мономерной четвертичной соли (водные растворы), а для данного мономера также и природа растворителя.

В связи с этим представляет интерес выявить влияние отмеченных выше факторов на структуру и строение образующихся полимерных цепей.

Изучение строения полимерных продуктов проводили методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии на спектрометрах фирмы «Брукнер» (ФРГ) WP-80 с рабочей частотой для ядер ^{13}C 20,115 МГц и WH-90.

Для исследования влияния заместителей и противоиона в мономерных солях на структуру образующихся полимеров синтезированы мономеры ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмония общей формулы



где $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; $\text{X}^-=\text{Cl}^-$, Br^- , CF_3COO^- , BF_4^- ; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X}^-=\text{Cl}^-$, Br^- .

Химические сдвиги ^{13}C полидиалкилдиаллиламмониевых солей и модельных соединений

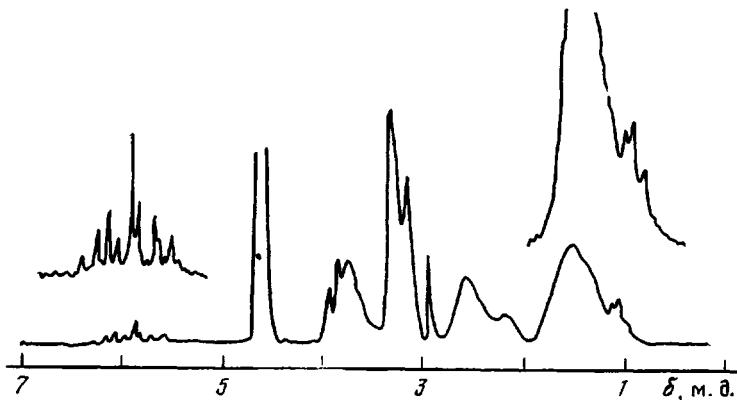
Модельные соединения *	Атом углерода	δ_{C} , м. д.		Полимеры **	Атом углерода	δ_{C} , м. д.	
		цис-	транс-			цис-	транс-
	4 3,5 2,6 CH ₃ + N-CH ₃	40,3 23,5 70,4 20,2 51,1 59,3	37,2 26,3 70,1 20,9 57,3		2,5 3,4 CH ₂ 55,1 + N-CH ₃ 53,4	71,2 39,6 27,1 55,1 66,8 39,1 38,6 27,1 58,3 55,0 9,1 8,4	71,7 44,0 31,1 67,8 43,6 43,3 30,3 29,9 8,8
	2,5 3,4 CH ₃ + N-CH ₃	73,9 34,9 14,6 55,1 56,4	75,0 41,1 16,6 57,3		2,5 3,4 CH ₂ + N-CH ₂ + N-CH ₂ -CH ₃	66,8 39,1 38,6 27,1 58,3 55,0 9,1 8,4	67,8 43,6 43,3 30,3 29,9 8,8

* Сдвиги ^{13}C определены относительно диоксана как внутреннего стандарта [2].

** Сдвиги ^{13}C определены относительно CH_3OD как внешнего стандарта по формуле $\delta_{\text{CH}_3\text{OD}} - \delta_{\text{TMSC}} + 49,5$ м. д.

Полимеры на основе синтезированных мономеров получали радикальной полимеризацией в водных растворах (60° , персульфат аммония (ПСА), $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M] = 2$ моль/л) до малых глубин конверсии $q < 0,05$, соответствующих стационарному участку кинетической кривой.

Результаты исследований полимерных образцов методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии представлены в таблице, где для сравнения приведены также данные для модельных соединений — N,N,3,5-тетраметилпиреридинийиода и N,N,3,4-тетраметилпирролидинийиода [2]. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что во всех случаях полимерные цепи содержат преимущественно ($>95\%$) пятичленные циклические фрагменты, причем предпочтительно в *цикло*-конфигурации (соотно-

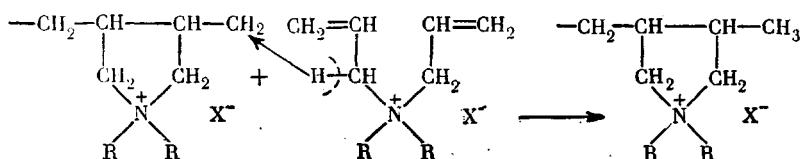


Спектр ЯМР ^1H (100 накоплений) образца ПДМАХ, полученного при полимеризации ДМАХ в водном растворе; 80° , $[M] = 2,5$ моль/л, инициатор ПСА

шение *цикло*:*транс* структур соответствует 5–6 : 1). В спектрах ЯМР не обнаружены сигналы, относящиеся к остаточным двойным связям.

Показано, что при изменении исходной концентрации мономера от 0,25 до 3 моль/л при полимеризации ДМАХ и ДЭАХ в водных растворах, а также ДМАХ в метанольном растворе практически не наблюдается каких-либо изменений в структуре образующихся полимеров. При этом существенно отметить, что ЯМР ^{13}C спектры полимеров, полученных полимеризацией ДМАХ в водном и метанольном растворах при прочих равных условиях, идентичны.

Доказательства справедливости приведенной выше схемы, описывающей появление пятичленной структуры II, были получены нами при анализе спектров ЯМР ^{13}C и ^1H образца ПДМАХ, полученного в условиях (80° , $[M] = 2,5$ моль/л), когда элементарная реакция передачи цепи на мономер протекает с высокой скоростью по схеме



Так, в ^{13}C ЯМР-спектре указанного образца ПДМАХ присутствуют сигналы малой интенсивности с хим. сдвигами δ_c 13,2 (концевая группа CH_3), 125,2 и 129,7 м. д. (группа $\text{CH}_2=\text{CH}$). В спектре ^1H (100 накоплений) также было обнаружено наличие сигналов концевых метильных и групп $\text{CH}_2=\text{CH}$ при δ_h , равных м. д. соответственно 1,15 и 5,55–6,30 (подспектр типа [ABC]) (рисунок).

ЛИТЕРАТУРА

1. Butler G. B., Angelo R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 3128.
2. Lancaster J. E., Baccei L., Panzer H. P. J. Polymer Sci., Polymer Letters, 1976, v. 14, № 9, p. 549.
3. Ottenbrüte R. M., Shillady D. D. In: Polymeric amines and Ammonium salts (IUPAC)/Ed. Goethals E. J. Oxford, New York: Pergamon Press, 1980, p. 143.
4. Топчиев Д. А., Бикашева Г. Т., Мартыненко А. И., Канюев Н. Н., Гудкова Л. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 4, с. 269.
5. Jaeger W., Lu Trong Hong, Philipp B., Reinisch G., Wandrey Ch. In: Polymeric amines and Ammonium salts (IUPAC)/Ed. Goethals E. J., Oxford, New York: Pergamon Press, 1980, p. 155.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
3.VI.1984

541 (127+24+64):539.199

О ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОЙ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ОТ ДЛИН РЕАГИРУЮЩИХ ЦЕПЕЙ

Хохлов А. Р.

В последние годы большой интерес вызывает проблема влияния эффектов исключенного объема на кинетику химических реакций между макромолекулами в разбавленном растворе [1–4]. В данном сообщении показано, что современная теория полимерных растворов [5] позволяет легко дать ответ на вопрос об асимптотической зависимости эффективной константы скорости K медленной химически контролируемой реакции между концами макромолекул от степеней полимеризации N_1 и N_2 реагентов при $N_1 \gg 1$ и $N_2 \gg 1$.

Действительно, зависимость $K(N_1, N_2)$ может быть рассчитана с помощью соотношения [6]

$$K(N_1, N_2) \sim \frac{Z(N_1, N_2)}{Z(N_1)Z(N_2)}, \quad (1)$$

где $Z(N_1, N_2)$ — статистическая сумма комплекса из цепей N_1 и N_2 с контактирующими концами, а $Z(N_1)$ и $Z(N_2)$ — статистические суммы реагентов. В формуле (1) опущены не зависящие от N_1 и N_2 сомножители. Заметим далее, что комплекс цепей N_1 и N_2 с контактирующими концами можно представить как цепь из $N_1 + N_2$ звеньев, т. е. $Z(N_1, N_2) = Z(N_1 + N_2)$. С другой стороны, статистическая сумма $Z(N)$ для цепи из N звеньев с исключенным объемом была недавно рассчитана в рамках скейлинговой теории полимерных растворов [5]

$$Z(N) = CN^{\gamma-1}e^{-\lambda N}, \quad (2)$$

где C и λ — численные константы, зависящие от типа полимерной цепи, но не от N , а $\gamma \approx 7/6$ — универсальный для всех цепей критический показатель. Подставляя формулу (2) в соотношение (1), получаем

$$\begin{aligned} K(N_1, N_2) &\sim \frac{C(N_1 + N_2)^{\gamma-1} e^{-\lambda(N_1+N_2)}}{CN_1^{\gamma-1}e^{-\lambda N_1} \cdot CN_2^{\gamma-1}e^{-\lambda N_2}} \sim \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right)^{\gamma-1} \cong \\ &\cong \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right)^{1/4} \end{aligned} \quad (3)$$