

4. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
 5. Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягода А. Г. Регуляризующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983. 198 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
28.VI.1984

УДК 541.64:542.954

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭФИРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭПОКСИДОВ И АРИЛ- И АРИЛОКСИАЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Коршак В. В., Штильман М. И., Восканян Н. С.,
Саркисян М. Б., Селиванова И. М.*

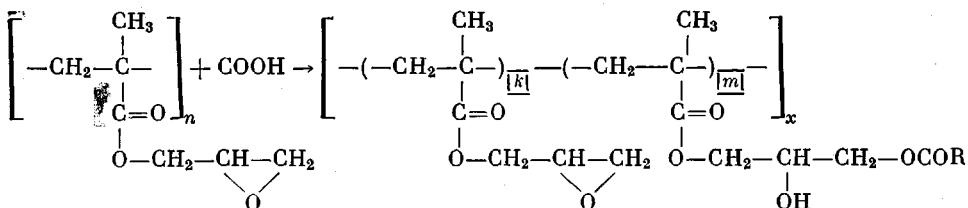
Ранее взаимодействием полиглицидилметакрилата с 1-нафтилуксусной, 3-индолилуксусной и никотиновой кислотами были получены соответствующие полимерные эфиры с потенциальной биологической активностью по отношению к растениям [1, 2]. В настоящей работе синтезированы полимерные эфиры ряда других биологически активных карбоновых кислот (фенилуксусной, 3-индолилпропионовой, 3-индолилмасляной, 2,4-дихлорфеноксикусной, 2,4,5-трихлорфеноксикусной, 2-метил-4-хлорфеноксикусной) и исследовано влияние на протекание процесса условий его проведения.

Реакцию полиглицидилметакрилата ($M_w = 36\ 000$) с карбоновыми кислотами проводили в ДМФА в запаянных ампулах в атмосфере аргона и продукт реакции осаждали в изопропиловый спирт, а затем экстрагировали серным эфиром. При исследовании реакции ампулы, содержащие исходные вещества, выдерживали требуемое время в термостатах, затем быстро охлаждали и анализировали реакционную смесь, определяя содержание карбоксильных групп потенциометрическим титрованием. Реакцию осуществляли в отсутствие катализатора (например, третичного амина), вызывавшего побочное взаимодействие эпоксидных и образующихся гидроксильных групп, что приводило к структурированию полимера и выпадению его из реакционной среды [1].

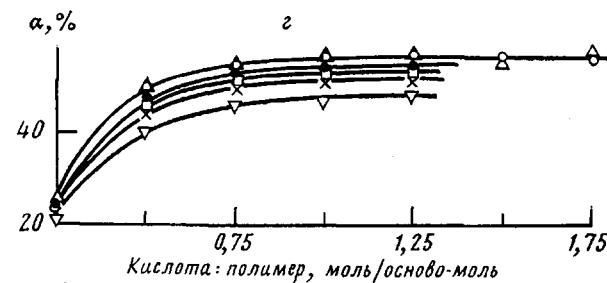
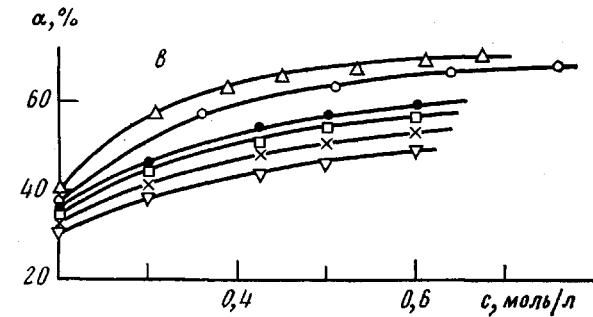
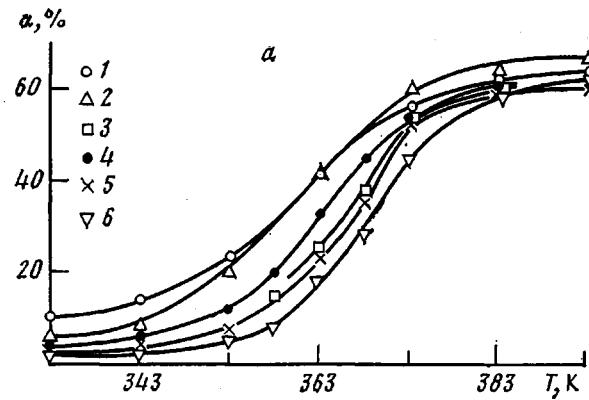
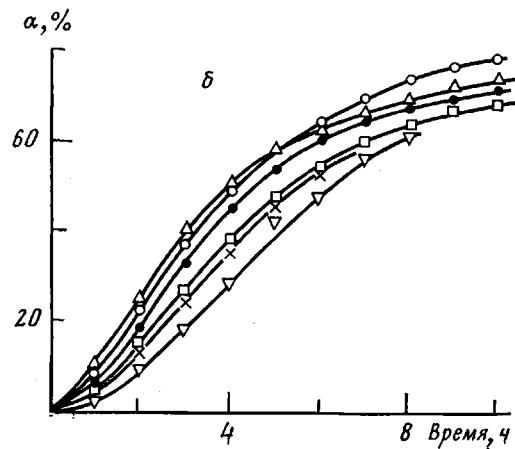
ИК-спектры были записаны на приборах UR-20 и ИКС-24 из таблеток полимерных эфиров в КВг. Термомеханические кривые были сняты на консистометре Хеппера.

Попытки проведения процесса с использованием водорастворимого сополимера N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира в водной среде были неудачны ввиду весьма интенсивной конкурентной реакции гидролиза эпоксидных групп (при 343 К за 7 ч до 40%).

Взаимодействие полимеров с карбоновыми кислотами протекало в соответствии со следующей схемой:



При исследовании реакции было установлено, что степень замещения образующихся полимеров существенно зависит от ряда факторов, в частности температуры, времени, а также концентрации и соотношения реагентов.



Зависимость степени превращения α от температуры (а), продолжительности (б), начальной концентрации c реагентов (в) и от их соотношения (г) при взаимодействии полиглицидилиметакрилата с карбоновыми кислотами: 1 – 2,4,5-трихлорфенилуксусная, 2 – 2,4-дихлорфеноксиуксусная, 3 – 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная, 4 – фенилуксусная, 5 – индолилмасляная, 6 – индолилпропионовая кислота. а–в – начальная концентрация полимера и кислот 0,5 моль/л; г – начальная концентрация полимера 0,5 моль/л; температура 368 К (б–г), время реакции 4 ч (а, в, г)

На рисунке представлены зависимости превращения по кислоте от этих параметров реакции. С повышением температуры степень превращения растет, причем наиболее заметное влияние температуры наблюдается в интервале 343–383 К. При достижении температур 383–393 К степень превращения изменяется незначительно. При выборе интервала температур реакции, использованного для дальнейшего исследования (368–373 К), было учтено возможное увеличение доли декарбоксилирования карбоновых кислот выше 373 К. Немаловажно было также снизить вероятность структурирования полимерных эфиров в ходе реакции, которое наблюдалось при более высоких концентрациях реагентов при температуре выше 373 К.

Анализируя зависимости степени превращения от времени реакции (рисунок, б), необходимо подчеркнуть, что во всех случаях на определенной стадии процесса наблюдается ускорение реакции.

Оптимальной является область концентрации 0,65–0,8 моль/л по каждому реагенту (рисунок, в). При дальнейшем повышении концентрации степень превращения существенно не изменяется. При этом необходимо учесть, что увеличение концентрации по полиэпоксиду приводит к высокой вязкости полимерного раствора и может вызвать структурирование реакционной смеси.

Из зависимостей степени превращения от мольного соотношения реагентов (рисунок, г) видно, что увеличение количества вводимой в реакцию кислоты заметно сказывается только до ее эквивалентного количества. При большем количестве кислоты степень замещения повышалась незначительно.

По-видимому, в данном и в других случаях неполные степени превращения эпоксидных групп определяются стерическими затруднениями, возникающими при введении объемных боковых ароматических заместителей. Вероятно, существенную роль играет и обнаруженное ранее [3–5] замедление процесса на глубоких стадиях, определяемое кинетическими причинами, связанными с перераспределением в реакционной системе водородных связей и комплексообразованием исходных и образовавшихся групп.

Строение полученных полимерных производных исследуемых в настоящей работе карбоновых кислот было подтверждено ИК-спектроскопией. При переходе от полимера с низкой степенью замещения (10 мол. %) к полимеру со степенью замещения 75 мол. % наблюдалось заметное уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для эпоксидных групп (810 – 950 см $^{-1}$), и увеличение интенсивности полосы поглощения 3490 – 3500 см $^{-1}$, отвечающей частоте валентных колебаний гидроксильной группы. Было отмечено также появление полосы поглощения в области 1600 см $^{-1}$ (колебания самого ароматического цикла карбоновой кислоты) и 700 см $^{-1}$ (колебания монозамещенного ароматического цикла — в случае фенилуксусной кислоты), интенсивности которых увеличивались с увеличением содержания кислотных остатков. На спектрах проявляется также дополнительное поглощение в области ~ 1730 см $^{-1}$, характерное для карбонила сложноэфирной группировки, проявляющееся в виде перегиба на пике 1720 см $^{-1}$, соответствующем карбонилу полиглицидилметакрилата. При рассмотрении спектров полимерных производных галоидсодержащих арилуксусных кислот следует отметить появление характерной полосы поглощения 650 см $^{-1}$, по-видимому, относящейся к валентным колебаниям связи C—Cl ароматического кольца, интенсивность поглощения которой увеличивалась с увеличением содержания остатков кислот. В случае же полимерных производных индол- и галогенсодержащих карбоновых кислот данные элементного анализа показали содержание соответственно азота и хлора.

Полимерные эфиры на основе полиглицидилметакрилата не растворялись после высушивания вообще, хотя имело место набухание в растворе.

рителях второй группы с параметром растворимости $20,01 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{0,5}$.

Полученные полимерные эфиры при комнатной температуре представляли собой твердые порошкообразные продукты аморфной структуры. Как видно из таблицы, во всех случаях в исследованном интервале

Температуры размягчения полимерных эфиров

Кислота	Количество замещенных звеньев, мол.-%/ $T_{\text{разм}}$, К
3-Индолилуксусная	10,5/339; 53,4/328; 70,3/321
3-Индолилпропионовая	11,2/331; 61,2/319; 76,6/312
3-Индолилмасляная	10,9/330; 52,7/321; 72,1/310
Фенилуксусная	10,2/355; 50,4/317; 75,7/306
2,4-Дихлорфеноксикусусная	15,3/327; 50,7/327; 70,1/326
2,4,5-Трихлорфеноксикусусная	13,3/347; 60,5/343; 70,2/330
2-Метил-4-хлорфеноксикусусная	10,8/363; 60,1/336; 73,8/325

содержания остатков кислот (10–75 мол.-%) с уменьшением последнего температура размягчения, определенная по термомеханическим кривым, повышалась.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штильман М. И. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1980, т. 13, с. 189.
2. Коршак В. В., Штильман М. И., Мехтиев А. Х., Помазанова А. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 42.
3. Коршак В. В., Штильман М. И., Мехтиев А. Х., Восканян П. С. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, № 4, с. 479.
4. Коршак В. В., Штильман М. И., Восканян П. С., Денисова Л. А., Зарезова Г. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 2, с. 367.
5. Коршак В. В., Штильман М. И., Восканян П. С., Денисова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2633.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1224.

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

Поступила в редакцию
28.VI.1984

УДК 541.64:543.422.27

ЭПР И ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВО ФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ОЛИГОНАФТАЛИНАХ

Курзин С. П., Тарасов Б. Г., Григоровская В. А.

В опубликованных ранее работах [1, 2], посвященных экспериментальному и теоретическому изучению электронной спин-решеточной релаксации в полимерах с сопряженными связями, отмечалось влияние изменения микроструктуры полисопряженных систем в ходе пиrolиза на характер процессов релаксации.

В данной работе на примере полинафталинов (ПН) изучено влияние микроструктуры, а также длины цепи сопряжения на характер релаксационных процессов в олигосопряженных системах.

Методика синтеза и фракционирования ПН описана в работе [3].

ИК-спектры исходного и фракционированных ПН были записаны на приборе UR-20 (рис. 1). Спектры ЭПР (~300 K) исследованных образцов полинафталина, записанные на приборе THN-251 («Thomson») на частоте $\approx 9,3$ ГГц, представляют собой одиночную узкую линию с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона. Ширина линии сигнала ЭПР ≈ 5 Гц и не зависит от ММ фракции.

Время релаксации T_1 измеряли методом импульсного насыщения в диапазоне температур 1,8–12 K на частоте $\approx 28,5$ ГГц.