

На рисунке представлены зависимости механической прочности при разрыве  $\sigma$ , водопоглощения  $W$ , удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_v$  от времени хранения резин с содержанием наполнителя 60 мас. ч. в нормальных условиях. Все приведенные кривые характеризуются экстремальностью, экстремумы наблюдаются в интервале 6–8 мес. хранения. Спустя 11–12 мес. их значения приближаются к исходным, а при дальнейшем хранении (по крайней мере в течение 30 мес) остаются постоянными. Качественно аналогичные зависимости наблюдаются для резин, содержащих технический углерод других типов (например, П357Э, П236) в широком интервале концентраций.

Полученные результаты, по-видимому, обусловлены обратимыми изменениями микроструктуры вследствие протекания в материале различных физико-химических превращений макромолекул с участием атмосферного кислорода и наполнителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анели Д. Н., Пагава Д. Г., Хананашвили Л. М. // Сообщ. АН ГССР. 1983. Т. 305. № 3. С. 533.

Грузинский научно-исследовательский  
институт энергетики  
и гидротехнических сооружений,  
Тбилиси

Тбилисский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
17.04.92

УДК 541.64 : 547(79+462.3)

© 1992 г. В. Н. Кижняев, М. Б. Астахов, Е. И. Бирюкова,  
А. И. Смирнов

#### ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ МОНОМЕРОВ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 1-ВИНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Установлено, что 1-винилбензимидазол образует с малеиновой кислотой солеобразный комплекс эквимолярного состава, растворимый в полярных растворителях – ДМСО и воде. Методами УФ- и ПМР-спектроскопии показано, что в водном растворе комплекс диссоциирует на ионы, а в ДМСО распадается на незаряженные мономеры. При сополимеризации винилазола с малеиновой кислотой в данных растворителях наблюдается снижение полимеризационной активности мономеров и усиление эффекта чередования мономерных звеньев в случае ионизации полимеризующихся компонентов.

Водорастворимые в виде натриевой соли сополимеры 1-винилбензимидазола (ВБИ) с малеиновой кислотой (МК), являясь практически нетоксичными веществами ( $LD_{50} > 3000$  мг/кг), характеризуются широким спектром физиологического действия [1]. Синтез данных полимерных солей может быть осуществлен методом щелочного гидролиза сополимеров ВБИ с диэтиловым эфиром малеиновой кислоты (ДЭМК) [2]. Однако вслед-

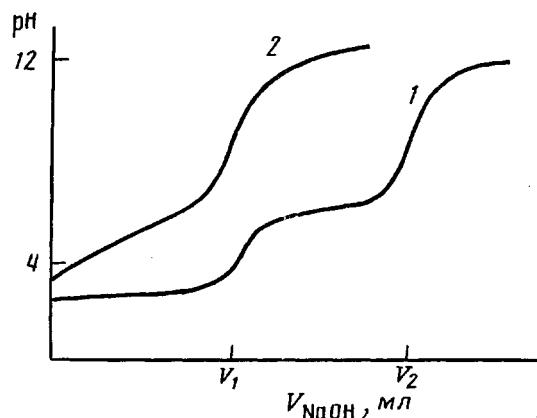


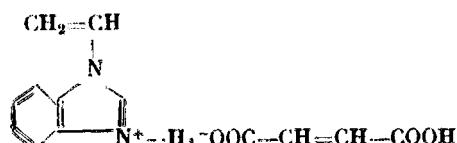
Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования МК (1) и комплекса (2)

ствие частичного разрушения бензимидазольных циклов в условиях реакции не удается соблюсти требование, предъявляемое к физиологически активным полимерам — постоянство структуры и сохранение заданной активности.

В настоящей работе рассмотрен другой возможный путь синтеза сополимеров — сополимеризация ВБИ непосредственно с МК и приведены результаты исследования влияния межмолекулярного взаимодействия мономеров на их активность в реакции совместной полимеризации.

Сополимеризацию ВБИ ( $T_{\text{пп}}=130^\circ/400$  Па) с МК ( $T_{\text{пп}}=131^\circ$ ) осуществляли в ДМСО в присутствии ДАК (0,5%) и в воде под действием персульфата аммония (0,5%) в ампулах при  $60^\circ$  в течение 24 ч. Из ДМСО сополимеры высаждали в смесь (1 : 1) диэтилового эфира с гексаном; выпавший из воды сополимер промывали ацетоном и сушили в вакууме до постоянной массы. Состав сополимеров ВБИ с МК определяли по методике [3]. Расчет констант относительной активности мономеров в сополимеризации проводили дифференциальным методом Файнемана — Росса при конверсиях не более 5—7%. ИК-спектры записывали на спектрофотометре фирмы «Perkin Elmer» (модель 577) в вазелиновом масле. НМР-спектры снимали на приборе марки «Bruker WP200» в ДМСО  $d_6$  и  $D_2O$ . УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord UV VIS». Потенциометрическое титрование проводили с использованием иономера ЭВ-74 в воде 0,1 м. раствором NaOH.

Известно, что 1-ванилимида (ВИ), проявляющий свойства слабого основания, склонен к взаимодействию с ненасыщенными карбоновыми кислотами с образованием водородных или ионных связей [4, 5], что приводит к проявлению эффекта чередования звеньев при совместной полимеризации. Основность азотсодержащего гетероцикла в молекуле ВБИ ниже, чем ВИ (бензимидазол имеет  $pK_a=5,53$ , имидазол —  $pK_a=7,03$  [6]). Тем не менее при смешении этанольных (ацетоновых) растворов ВБИ и МК выпадает осадок, представляющий, по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и потенциометрии, индивидуальное соединение — солеобразный продукт



В ИК-спектрах соли присутствуют полосы поглощения обоих компонентов и, кроме того, появляется новое поглощение в области 2300–3500 см<sup>-1</sup> ( $\text{N}^+-\text{...}$ ) для ВБИ и при 1500–1600 см<sup>-1</sup> ( $-\text{COO}^-$ ) для МК.

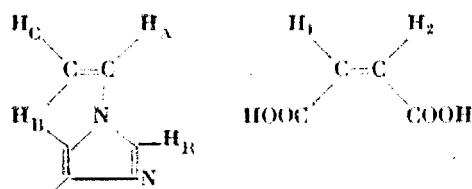
В отличие от МК полученная соль титруется раствором NaOH, как одиоосновная кислота (рис. 1), со скачком титрования в области pH, характерной для МК, у которой одна из карбоксильных групп несет отрицательный заряд. Результаты потенциометрии, как и данные элементного анализа, свидетельствуют об эквимолярном составе комплекса.

Солеобразный комплекс растворим только в высокополярных растворителях – ДМСО и H<sub>2</sub>O, что делает их пригодными для осуществления процесса полимеризации. Было изучено поведение комплекса в указанных растворителях. Установлено, что в спектрах ИМР водных растворов комплекса сигналы протонов ВБИ и МК существенно смешены по сравнению с таковыми для индивидуальных мономеров в воде. Причем сдвиг сигналов H<sub>C</sub> и H<sub>R</sub> в область слабого поля указывает на появление в гетероцикле сильного акцепторного центра, таким может быть четвертичный атом азота ( $\text{N}^+-\text{...}$ ), а сдвиг сигналов протонов H<sub>A</sub> и H<sub>B</sub> МК в область сильного поля свидетельствует об образовании донорного центра – карбоксилат аниона (COO<sup>-</sup>) (таблица). Анализ интегральной интенсивности сигналов протонов в ИМР-спектрах комплекса подтверждает его эквимолярный состав. Для растворов комплекса в ДМСО изменения хим. сдвигов  $\Delta\delta$  сигналов протонов по сравнению с таковыми для ВБИ и МК незначительны, что может свидетельствовать о весьма слабом взаимодействии мономеров в данном растворителе.

Аналогичная картина проявляется при исследовании растворов комплексов методом УФ-спектроскопии. Если в водном растворе комплекса полоса поглощения ВБИ претерпевает сильный батохромный сдвиг, который может указывать на существование ионной формы азольного мономера, то УФ-спектр растворенного в ДМСО комплекса идентичен спектру ВБИ в данном растворителе (рис. 2).

Таким образом, спектральные исследования показали, что поведение солеобразного комплекса при растворении в воде и ДМСО различно: в первом растворителе ВБИ и МК существуют в ионной форме, а в ДМСО –

#### Изменения хим. сдвигов ( $\Delta\delta$ , $\text{ppm}$ ) протонов комплекса по отношению к индивидуальным мономерам в ИМР-спектрах



Протон	$\Delta\delta$ , м.д.	
	в ДМСО-д <sub>6</sub>	в D <sub>2</sub> O
H <sub>A</sub>	+0,1	+0,18
H <sub>B</sub>	+0,15	+0,18
H <sub>C</sub>	+0,08	+0,45
H <sub>R</sub>	+0,21	+0,67
H <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> )	+0,03	+0,22

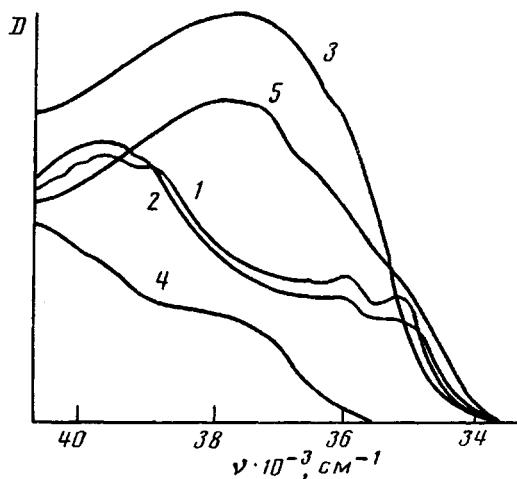


Рис. 2. УФ-спектры ВБИ (1) и комплексов в ДМСО (2), в  $\text{H}_2\text{O}$  (3), сополимеров ВБИ с МК, полученного гидролизом (4) и сополимеризацией в 0,1 м. водном растворе  $\text{NaOH}$  (5)

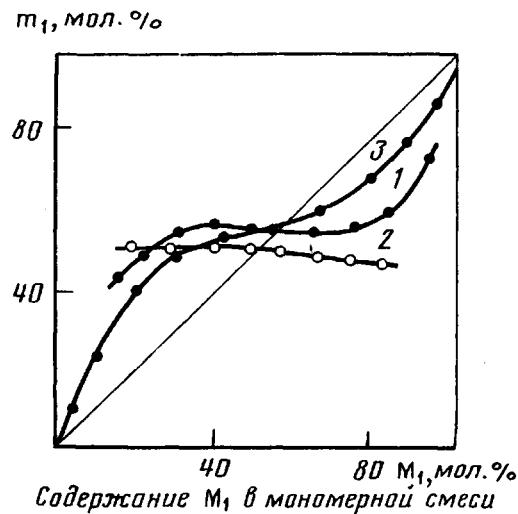


Рис. 3. Зависимость состава сополимеров от соотношения мономеров в исходной смеси для сополимеризации ВБИ ( $M_1$ ) с МК в ДМСО (1) и в воде (2); ВБИ с ДЭМК (3).  $M_1$  и  $m_1$  - содержание ВБИ в исходной смеси и в сополимере, соответственно

в виде незаряженных мономеров. Этот факт должен сказываться на процессе сополимеризации ВБИ с МК.

При сополимеризации в ДМСО выход сополимера не превышает 30% и незначительно уменьшается при снижении доли винилазола в исходной мономерной смеси. Кривая зависимости состава сополимера ВБИ с МК имеет четко выраженный горизонтальный участок (рис. 3), свидетельствующий о постоянстве состава и близком к эквимолярному соотношению мономерных звеньев в сополимере. Найденные значения относительных констант активностей мономеров ( $r_{\text{VBI}}=0,17 \pm 0,05$  и  $r_{\text{MK}}=0,06 \pm 0,02$ ), а также их произведение ( $r_{\text{VBI}} \cdot r_{\text{MK}}=0,01$ ), указывают на склонность к че-

редованию мономеров при совместной полимеризации в ДМСО. ВБИ и МК можно рассматривать как мономеры с противоположными электронными эффектами заместителей при двойной связи. Электронодонорный бензимидазольный заместитель придает связи  $C=C$  винильной группы ВБИ свойства донора, а карбоксильные группы придают связи  $C=C$  молекулы МК свойства акцептора, что в совокупности способствует проявлению эффекта чередования мономерных звеньев при сополимеризации. Отсутствие кислотно-основного взаимодействия между сомономерами в ДМСО делает закономерности процесса сополимеризации ВБИ с МК схожими с установленными ранее для системы ВБИ – ионогенный мономер – ДЭМК [2].

В воде, где мономеры, по данным спектральных исследований, находятся в ионизованном состоянии, конверсия и состав сополимеров практически не зависят от исходного соотношения ВБИ и МК. Эквимолярные составы полученных сополимеров и рассчитанные значения констант  $r_{VBI}=0,02\pm 0,01$  и  $r_{MK}=0,01\pm 0,00$  – указывают на практически строгое чередование звеньев ВБИ и МК в сополимере. Ионизация мономеров приводит к существованию в системе электростатического взаимодействия мономеров и радикалов, препятствующего гомополимеризации мономеров вследствие отталкивания одноименно заряженных частиц и способствующего перекрестному росту из-за притяжения противоположно заряженных частиц. В то же время ионизация мономеров способствует снижению скорости и конверсии сополимеризации в воде по сравнению с реакцией в ДМСО, что, вероятно, вызвано проявлением эффекта сольватации заряженных частиц в водном растворе.

Таким образом, межмолекулярное взаимодействие в системе ВБИ – МК приводит к усилению эффекта чередования мономерных звеньев и снижению активности мономеров при сополимеризации. Варьирование растворителя в процессе сополимеризации позволяет получать образцы с заданным соотношением мономерных звеньев (вплоть до строгого чередования).

В заключение следует отметить, что в отличие от продукта, синтезированного гидролизом сополимера ВБИ с диэтилмалеинатом, для сополимера, полученного непосредственно сополимеризацией ВБИ с МК, по данным УФ-спектроскопии, не наблюдается разрушения бензимидазольных циклов (рис. 2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кижняев В. Н., Бирюкова Е. И., Астахов М. В. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по водорастворимым полимерам. Иркутск, 1991. С. 66.
2. Бирюкова Е. И., Смирнов А. И., Ильинская Г. А., Андриянков М. А. // Хим.-фарм. журн. 1987. № 2. С. 155.
3. Ратовский Г. В., Шиверновская О. А., Бирюкова Е. И., Смирнов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1324.
4. Беляева В. В., Скушникова А. И., Павлова А. Л., Домнин Е. С., Бродская Э. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1988.
5. Tanaka J., Yamada A. // J. Macromol. Sci. Chem. 1984. V. 21. N 2. P. 253.
6. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. М., 1978. С. 161.

Иркутский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
11.11.91