

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильберман Е. Н., Хитрин С. В., Спасская Р. И., Кучина Т. П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 12. С. 889.
2. Леплянин Г. В., Антонова Л. Ф., Петрова М. В., Пузин Ю. И., Голодкова Л. И., Андерсон Б. А., Ивченко А. М. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 41.
3. Хитрин С. В., Багаев С. И., Колотилова Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1854.
4. Кудрявцев Г. И., Рассолова Э. А. // Хим. волокна. 1959. № 1. С. 36.
5. Аизи Х., Нисида К., Макино Х., Моримото М. Заявка Японии № 59-245898 // РЖХим. 1987. 11C 601II.
6. Хитрин С. В., Зильберман Е. Н., Спасская Р. И., Борискова Л. И. // Вопросы кинетики и катализа. 1980. С. 60.
7. Wetzel F. H., Miller I. G., Day A. R. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 1150.

Кировский политехнический
институт

Поступила в редакцию
13.12.91

УДК 541.64:542.938

© 1992 г. А. М. Тесакис, И. М. Шашкова, М. И. Штильман
**ГИДРОЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЭФИРОВ 1-НАФТИЛУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ**

Методом жидкостной высокоэффективной хроматографии исследован химический гидролиз полимерных эфиров регулятора роста и развития растений 1-нафтилуксусной кислоты, полученных взаимодействием сополимера акриламида и винил-2-хлортилового эфира с калиевой солью уксусной кислоты и сополимеризацией акриламида и аллил-1-нафтил-ацетата. Установлен факт замедления процесса при увеличении молекулярной массы полимеров и количества введенных в него остатков кислоты.

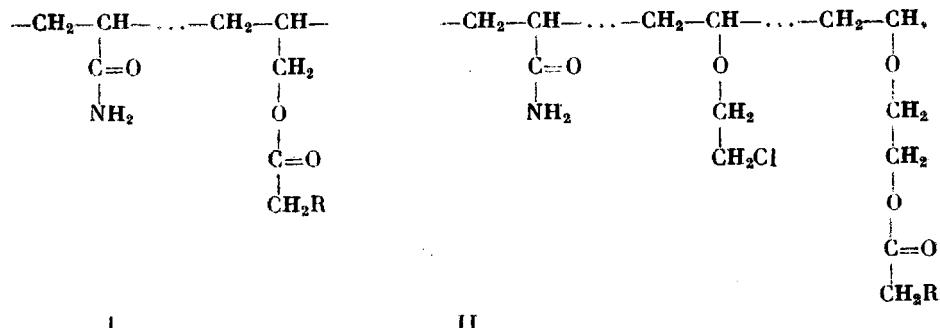
Способность высокомолекулярных производных регуляторов роста и развития растений (фитоактивных полимеров) к гидролизу, сопровождающемуся постепенным выделением активного вещества, является их важнейшей характеристикой. Полимерные системы, выделяющие регулятор с очень низкой скоростью или содержащие вообще негидролизуемую связь между регулятором и полимером-носителем, активностью не обладали. Случай действия на растения полимеров, не содержащих остатки биологически активных веществ, очевидно, обусловлены наличием в них примесей низкомолекулярных веществ или влиянием этих полимеров через какие-либо другие механизмы [1, 2].

Все это указывает на важность исследования гидролиза фитоактивных полимеров, позволяющего, в частности, судить о связи их химического строения и структуры со способностью выделять биологически активное низкомолекулярное вещество. Хотя в условиях применения полимерных препаратов, по-видимому, определенную роль играют ферментативные процессы, изучение химического гидролиза таких высокомолекулярных соединений позволяет моделировать реальные условия их действия и прогнозировать уровень их активности [3].

Несмотря на значительное количество синтезированных к настоящему времени различных фитоактивных полимеров, их гидролиз исследован недостаточно. Хотя этому вопросу посвящен ряд работ [3–11], в большинстве случаев в них рассматривали нерастворимые в воде полимерные системы, применение которых в реальных условиях затруднено, а гидролиз протекал в гетерофазных условиях.

В настоящей работе рассмотрен гидролиз водорастворимых полимерных эфиров 1-нафтилуксусной кислоты, являющейся типичным представителем регуляторов ауксиновой группы.

В качестве носителей были использованы полимеры, содержащие в цепи звенья акриламида и придающие данным системам растворимость в воде



где R=1-нафтил.

Такие полимерные эфиры были получены сополимеризацией аллилового эфира 1-нафтилуксусной кислоты и акриламида (сополимер I) и реакцией калиевой соли кислоты с сополимером акриламида и винил-2-хлорэтилового эфира (сополимер II). При исследовании гидролиза были использованы образцы сополимера I с различной молекулярной массой и образцы сополимера II, содержащие различное количество боковых нафтильных групп. При этом учитывали низкую блочность по звеньям аллильных мономеров и простых виниловых эфиров [12], что позволило понизить влияние соседних звеньев с нафтильными группами на процесс гидролиза.

Сополимеры аллил-1-нафтилацетата и акриламида (сополимеры типа I) синтезировали в среде дioxсана в присутствии 0,5 мас.% азодинизобутиронитрила при 80% при концентрациях мономеров от 10 до 30 мас.%. Выпавший сополимер промывали осадителем и сушили в вакууме до постоянной массы. Содержание в сополимерах 1-нафтилуксусной кислоты определяли УФ-спектрофотометрическим методом при $\lambda=282$ нм. Определение приведенной вязкости проводили в ДМСО при 20° и концентрации 0,5 г/дл. Исследованные при гидролизе образцы полимеров (таблица) выбиравали из партий, полученных фракционированием дробным осаждением (растворитель – ДМСО, осадитель – этанол).

Сополимер акриламида и винил-2-хлорэтилового эфира (общая методика) синтезировали в среде дioxсана в присутствии 0,5% азодинизобутиронитрила при 80%. Выпавший сополимер промывали осадителем и сушили в вакууме до постоянной массы. Содержание звеньев в сополимере определяли анализом на хлор. В работе использовали фракционированный сополимер, содержащий 8,1 мол.% звеньев винил-2-хлорэтилового эфира, с приведенной вязкостью 0,42 (0,5 г/дл, ДМСО, 20°).

Сополимеры акриламида с аллилоным эфиром 1-нафтилуксусной кислоты и винил-2-хлорэтиловым эфиром при турбидиметрическом титровании показывали моно-модальное распределение, что указывало на отсутствие в них примесей гомополимеров.

Полимерные эфиры 1-нафтилуксусной кислоты на основе сополимера винил-2-хлорэтилового эфира и акриламида (сополимеры типа II). Раствор сополимера акриламида и винил-2-хлорэтилового эфира и калиевой соли 1-нафтилуксусной кислоты при концентрации полимера 0,1–0,3 осново-моль/л при различных соотношениях полимер : соль нагревали в ДМСО в течение 8 ч при 100°. По окончании реакции полимерный эфир осаждали в метанол, промывали осадителем и высушивали до постоянной массы в вакууме. Содержание остатков кислоты в полимере определяли УФ-спектрофотометрически. Их количество в сополимере варьировали изменением соотношения реагентов.

Полимерные эфиры 1-нафтилуксусной кислоты I и II растворимы в воде до содержания 4–5 мол.% звеньев с остатками кислоты.

Гидролиз полимерных эфиров проводили в водных растворах в среде соответ-

**Кинетические параметры гидролиза полимерных эфиров
1-нафтилуксусной кислоты (НУК)
(pH=10.0)**

Содержание звеньев с остатками НУК, мол. %	Приведенная вязкость (ДМСО, 20°, дL/г)	Температура, К	Скорость реакции $r_0 \cdot 10^3$, моль/л·с	Константы скорости реакции k_0^{ϕ} , л/моль·с	Энергия активации E_a , кДж/моль
Сополимеры типа I ($c_0 = 10^{-4}$ осново-моль/л)					
1,55	0,79	303	1,37	0,137	82,2±4,3
1,55	0,79	308	2,23	0,223	
1,55	0,79	313	3,58	0,358	
1,55	0,79	318	6,58	0,658	
1,74	0,17	303	1,45	0,145	84,2±2,8
1,74	0,17	308	2,42	0,242	
1,74	0,17	313	4,00	0,400	
1,74	0,17	318	7,16	0,716	
1,55	0,79	315	3,86	0,386	—
1,55	0,55	315	5,50	0,550	
1,64	0,35	315	5,75	0,575	
1,74	0,17	315	5,83	0,583	
Сополимеры типа II ($c_0 = 0,95 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л)					
1,90	0,42 *	303	1,75	0,184	88,8±8,7
1,90	0,42 *	308	2,50	0,263	
1,90	0,42 *	313	5,33	0,561	
1,90	0,42 *	318	8,50	0,908	
3,54	0,42 *	318	5,85	0,616	—
1,90	0,42 *	318	8,75	0,921	

* Определено для полимера-носителя (0,5 г/дл. ДМСО).

ствующих буферов с различным pH. Контроль процесса осуществляли методом высокоеффективной жидкостной хроматографии с использованием прибора «Spectra-Physics», снабженного насосом SP 8800/8810, интегратором «Hewlett-Packard HP 3396A», детектором SP 8450 и модифицированной силикагелевой колонкой.

Элюентом служила смесь ацетонитрила и фосфатного буфера с pH=7,00 (8:2). Это позволяло прекращать процесс гидролиза после отбора пробы микрошприцем из реакционной среды при введении в прибор и обеспечить одинаковые условия хроматографирования проб, отобранных из растворов с различным значением pH. На хроматограмме наблюдался четкий пик кислоты, выходящий отдельно от зоны элюирования негидролизованного полимера.

Исследование кинетических зависимостей показало, что найденные значения текущих (эффективных) констант скорости реакции не оставались постоянными с увеличением глубины процесса. Такое изменение могло объясняться целым рядом причин, известных для полимерных реакций. Поэтому для обсуждения полученных результатов были использованы значения констант скорости, найденные для начальных моментов реакции k_0^{ϕ} .

Значения констант скорости реакции были рассчитаны для щелочных значений pH в соответствии с уравнением второго, а для кислых значений pH – первого (псевдопервого) порядка. В диапазоне pH=4–7 гидролиз полимеров при комнатной температуре практически не наблюдалось; более интенсивно гидролиз протекал в щелочной области, что характерно для сложных эфиров. Например, для полимера I значения скоростей реакции при pH=2,0 и 10,0 были соответственно $1,74 \cdot 10^{-11}$ и $1,48 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с, а значения $k_0^{\phi} = 1,74 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹ и 0,148 л/моль·с ($T=315$ K, $[C_0] = 10^{-4}$ моль/л).

Известно, что на реакции полимеров могут оказывать влияние стерические и диффузионные факторы [13, 14]. Последние характерны для реакций в достаточно плотных макромолекулярных образованиях и микрогетерогенных системах [15].

В данном случае реакция протекала в кипетической области, на что указывали значения энергий активации, определенные для различных образцов полимеров (таблица).

Для изученных полимерных эфиров 1-нафтилуксусной кислоты на процесс гидролиза различных образцов полимеров могли влиять макромолекулярная масса и количество введенных в полимер объемных боковых заместителей. Как было показано (таблица), эти факторы сказывались на найденных значениях k_0^{eff} .

Известны факты влияния макромолекулярной массы полимеров на реакционную способность их функциональных групп. В основе этого влияния лежит компактизация макромолекулярного клубка при повышении степени полимеризации [16]. Причем, если макромолекула содержит группы, склонные к лиофобному взаимодействию, подобный эффект проявляется при более низких макромолекулярных массах [17].

В реакциях синтетических полимеров такое внутримолекулярное взаимодействие проявляется при достижении определенных границ макромолекулярных масс [14]. В таком случае заметное понижение значений эффективных констант скорости гидролиза наблюдалось при достижении значений приведенной вязкости 0,4–0,7 дL/g.

Очевидно, компактизацией макромолекулярных клубков за счет лиофобного взаимодействия можно объяснить некоторое понижение значения k_0^{eff} при переходе к полимерному эфиру, содержащему большее количество боковых ароматических остатков 1-нафтилуксусной кислоты (таблица). К сожалению, в полимер не удалось ввести дополнительное число остатков кислоты при сохранении хорошей растворимости полимера в воде.

Таким образом, проведенное исследование химического гидролиза полимерных эфиров 1-нафтилуксусной кислоты, содержащих в качестве носителя сополимеры акриламида, позволило выявить тенденции влияния на выделение из таких высокомолекулярных соединений низкомолекулярного биологически активного вещества макромолекулярной массы полимеров и количества введенных в них боковых ароматических групп, что может быть использовано при прогнозировании свойств фитоактивных полимеров при их синтезе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Штильман М. И. Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М., 1984.
2. Штильман М. И. // Химия и технология высокомолекулярных соединений (Итоги науки и техники ВИНТИ). 1987. Т. 20. С. 252.
3. Jakubke H.-W., Bush E. // Z. Chem. 1973. V. 13. № 3. P. 105.
4. Harris F. M., Post L. K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1975. V. 13. № 4. P. 225.
5. Allan G. G., Beer J. W., Cousin M. J. // Am. Chem. Soc. Symp. Ser. V. 53. (Controlled Release Pestic. Symp.). 1977. P. 94.
6. McCormick C. L., Lichatowich D. K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1979. V. 17. № 8. P. 479.
7. McCormick C. L., Kim Ki Soo, Ezzell S. A. // J. Contr. Release. 1988. V. 7. № 2. P. 109.
8. Hartman M., Geschwend G., Klemm D. // Z. Chem. 1982. V. 22. № 5. P. 176.
9. Shambu M. B., Digenis G. A., Gulati D. K., Bouman K., Shabharwal P. C. // J. Agr. and Food Chem. 1976. V. 24. № 3. P. 666.
10. Штильман М. И., Лялюшко Н. С., Крамар В. Д., Чичева Г. Г., Коршак В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. Т. 7. С. 961.
11. Rehab A., Akelah A., Raafat I., Solaro R., Chiellini E. // J. Contr. Release. 1991. V. 17. № 1. P. 113.
12. Штильман М. И., Коршак В. В., Брудзь С. П., Рашидова С. Ш., Таимухаме-

- дов Р. И., Ли В. А. // Химия, технология, свойства и применение пластмасс. Л., 1986. С. 111.
13. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. А. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 256 с.
 14. Fedtke M. Reaktionen an Polymeren. Leipzig, 1985.
 15. Березин И. В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М., 1977.
 16. Цветков В. Н. Жесткоцепные макромолекулы в растворе. Л., 1986. С. 158.
 17. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
 18. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семистнов Г. В., Соловский М. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1329.
 19. Коршак В. В., Штильман М. И., Ярошенко И. В., Бестужева Т. А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 734.
 20. Pshezetskii V. S., Murtazaeva G. A., Kabanov V. A. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 521.
 21. McCormick C. L., Hoyle C. E., Clark M. D. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 12. P. 3124.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Критский университет, Ираклион, Греция

Поступила в редакцию
04.02.92

УДК 541.64:536.4

© 1992 г. Г. М. Бартенев, В. А. Ломовской

ОСОБЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТОЧКИ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В полимерных стеклах (неорганическом B_2O_3 и органическом ПММА) в области перехода из жидкого в стеклообразное состояние по данным механической релаксации наблюдаются выше температуры стеклования T_c особые температурные точки T_f и T_k . В соответствии с флюктуационной теорией стеклования жидкостей и полимеров предполагается, что при температуре T_f замораживаются большие флюктуации плотности, а при T_k — малые. Как следует из результатов по квазиупругому и неупругому рассеянию нейtronов, температуре T_k соответствует переход полимера из эргодического в неэргодическое состояние. Данные, полученные релаксационными и структурными методами, хорошо согласуются между собой как для органических, так и для неорганических полимеров.

В последнее время методом рассеяния нейtronов [1–5] показано, что в области стеклования линейных полимеров наблюдаются особые температурные точки при переходе из жидкого в стеклообразное состояние.

Цель настоящей работы — исследование релаксационных свойств полимеров в температурной области перехода из жидкого в стеклообразное состояние методом механической релаксации и сравнение полученных данных с результатами структурных исследований, выполненных методами рассеяния нейtronов и рентгеноструктурного анализа.

Исследование релаксационных свойств неорганического полимера B_2O_3 ($M_w \approx 10^4$) и органического полимера ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) проводили динамическими методами в вакууме. На спектрах внутреннего трения стеклообразного B_2O_3 наблюдается выше 50° два максимума, обозначаемые как β и α (рис. 1). На этом рисунке представлен спектр при частоте $v=1$ Гц. В наших исследованиях спектры получены для широкого диапазона частот от $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^6$ Гц.

Согласно релаксационной спектрометрии [6, 7], между обратной тем-