

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 9, с. 1560–1564

УДК 541(64+13)

СИНТЕЗ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛА

© 2001 г. В. В. Анненков, О. В. Лебедева, Е. Н. Даниловцева, А. И. Михалева

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 05.10.2000 г.
Принята в печать 27.12.2000 г.

Методом радикальной сополимеризации получены сополимеры 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола с производными акриловых кислот – акрилонитрилом, акриламидом и метилметакрилатом. При щелочном гидролизе сополимеров синтезированы карбоксилсодержащие водорастворимые полимеры 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола. Методами потенциометрического титрования и вискозиметрии показано, что данные сополимеры обладают свойствами слабых полимерных электролитов в водных растворах. Конформация их макромолекул определяется гидрофобными взаимодействиями с участием тетрагидроиндольных звеньев.

Полимеры, содержащие пиррольные циклы, обладают различными ценными свойствами и применяются как специальные полупроводники, фоточувствительные материалы, фотореагенты [1], биологически активные соединения [2, 3]. Благодаря модифицирующему действию, которое могут оказывать N-винилпирролы на полимеры, получаемые по радикальному механизму, все больший интерес вызывает радикальная сополимеризация этих соединений с промышленно выпускаемыми мономерами. В то же время введение в макромолекулярную цепь карбоксильных групп позволяет расширить сферу применения полимеров за счет придания им водорастворимости. Непосредственная сополимеризация винилпирролов с ненасыщенными кислотами невозможна из-за низкой устойчивости пиррольных циклов в кислой среде [4].

В настоящей работе изучена возможность синтеза карбоксилсодержащих сополимеров 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (**ВТГИ**) путем его сополимеризации с неионогенными мономерами (ММА,

акрилонитрил, акриламид) и их щелочного гидролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мономеров использовали ВТГИ ($T_{кип} = 85^{\circ}\text{C}/400\text{ Па}$, $n_D^{20} = 1.5562$), полученный по реакции Трофимова из циклогексаноноксима и ацетилена [5], MMA ($T_{кип} = 100.6^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4146$), акрилонитрил ($T_{кип} = 77.3^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.3911$) и акриламид ($T_{пл} = 84.5^{\circ}\text{C}$). Сополимеризацию проводили в вакуумированных ампулах в присутствии ДАК в растворе ДМФА при 60°C . Условия и результаты некоторых опытов приведены в табл. 1.

Сополимеры ВТГИ с MMA, акрилонитрилом и акриламидом высаживали в изопропиловый спирт, метанол и ацетон соответственно, промывали осадителем и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Состав сополимеров определяли методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

E-mail: annenkov@home.isu.ru (Анненков Вадим Владимирович).

Константы сополимеризации r_1 , r_2 рассчитывали по методу [6], модифицированному в соответствии с работой [7] для получения уравнения, симметричного относительно r_1 и r_2

$$1/\sqrt{kx} - \sqrt{kx} = \sqrt{k/x}r_2 - \sqrt{x/k}r_1,$$

где $k = \frac{m_{20}M_1}{m_{10}M_2}$, $x = \frac{m_1}{m_2}$, а m_{10} , m_i , M_i – доли мономера

i в исходной смеси, в реакционной смеси по окончании процесса и в сополимере соответственно. Величины r_1 и r_2 находили нелинейным методом наименьших квадратов по процедуре, описанной в работе [7]. Для расчета использовали данные по сополимеризации при средних значениях выхода сополимеров (20–40%). На основе полученных констант сополимеризации рассчитывали теоретический состав сополимера по интегральному уравнению Майо–Льюиса. Вычисленные составы сополимеров близки к экспериментальным (рис. 1), что свидетельствует о правильности определения r_1 и r_2 .

Гидролиз сополимеров ВТГИ–ММА осуществляли во вращающемся автоклаве при 200°C в течение 6 ч в воде с добавлением двукратного избытка щелочи. Сополимеры ВТГИ–акрилонитрил и ВТГИ–акриламид гидролизовали в водно-щелочной среде (50% щелочи от массы полимера) при 100°C в течение 2 ч. Концентрация сополимеров в реакционной смеси составляла 2%. Избыток NaOH удаляли диализом через целлофановую мембрану. Твердый продукт получали путем лиофильной сушки. Состав сополимеров после гидролиза вычисляли по данным элементного анализа на азот и потенциометрического титрования.

Потенциометрическое титрование проводили на иономере ЭВ-74 при 25°C. Сополимеры в виде натриевых солей растворяли в 0.1 N NaCl, добавляли 0.1 M NaOH в количестве, соответствующем 10–15% карбоксильных групп и титровали 0.1 M HCl. В растворы NaOH и HCl также добавляли NaCl в концентрации 0.1 моль/л. Концентрация сополимеров соответствовала 0.01 моль/л карбоксильных групп. Титрование протекало гомогенно, только после полной нейтрализации карбоксилатных групп наблюдалось помутнение растворов в некоторых системах. Вискозиметрические исследования проводили на вискозиметре Уббелоде при 25°C, используя те же растворы, что и при потенциометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сополимеризации ВТГИ с MMA, акрилонитрилом и акриламидом получены продукты белого, светло-желтого и кремового цвета, хорошо

Таблица 1. Характеристики сополимеризации 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (мономер 1) с MMA, акрилонитрилом и акриламидом

m_{10} , мол. %	Время, ч	Выход, мас. %	M_1 , мол. %
ВТГИ–акрилонитрил			
13	24	62.0	7
34	24	54.0	21
ВТГИ–акриламид			
20	24	16.0	20
30	24	18.4	25
ВТГИ–ММА			
20	5	92.5	31
30	5	91.2	48

Примечание. Суммарная концентрация сомономеров 50 мас. %, $[ДАК] = 0.02$ моль/л; m_{10} и M_1 – содержание ВТГИ в исходной смеси мономеров и в сополимере.

Таблица 2. Константы сополимеризации ВТГИ (мономер 1)

Мономер 2	r_1	r_2
MMA	0.23 ± 0.05	0.72 ± 0.03
Акрилонитрил	0.59 ± 0.006	1.76 ± 0.07
Акриламид [8]	0.04 ± 0.01	3.2 ± 0.2

растворимые в ДМФА и ДМСО; сополимеры с MMA также растворимы в бензоле и ацетоне. Присутствие в сополимерах звеньев сомономеров подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии по полосам поглощения пиррольного кольца при 690, 912, 1200, 1300, 1380, 1490 cm^{-1} , карбонильной группы MMA при

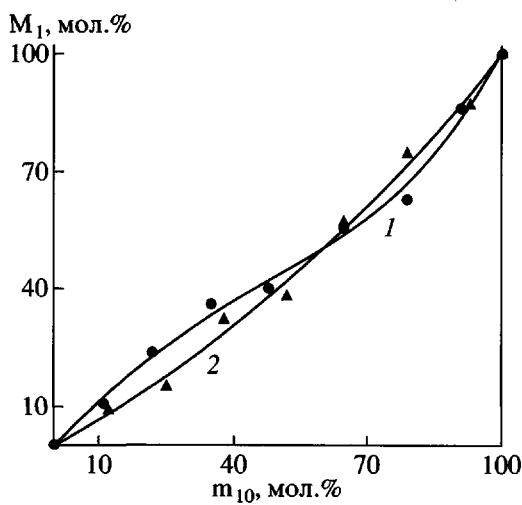


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси в системах ВТГИ–ММА (1) и ВТГИ–акрилонитрил (2). Точки – экспериментальные данные; кривые вычислены по интегральному уравнению Майо–Льюиса.

Таблица 3. Результаты гидролиза сополимеров ВТГИ

Образец, №	M ₁ , мол. %	Выход продукта, %	Состав продукта, мол. %			Степень гидролиза, %
			ВТГИ	гидролизованные звенья	негидролизованные звенья	
ВТГИ-акрилонитрил						
1	0	57.9	0	55.5	44.5	56
2	7	47.6	28.7	32.5	38.7	46
3	21	34.2	49.7	15.9	34.3	32
ВТГИ-акриламид						
4	0	67.2	0	57.9	42.1	58
5	20	61.4	23.4	25.7	50.8	34
6	25	52.4	40.2	47.0	12.8	79
ВТГИ-ММА						
7	0	68	0	95	5	95
8	31	50	12	69	19	78
9	48	71	25	70	5	94

1735 cm^{-1} , связи C=O амида при 1670 cm^{-1} и нитрильной группы при 2240 cm^{-1} . Константы сополимеризации мономеров представлены в табл. 2.

Щелочной гидролиз сополимеров ВТГИ с акрилонитрилом и акриламидом достаточно легко протекал при 100°C с образованием растворимых в воде продуктов. В то же время сополимер с MMA ре-

агировал только при 200°C, что согласуется с условиями гидролиза полиметилметакрилата [9].

В ИК-спектрах продуктов гидролиза появляются полосы при 1390–1410 и 1560–1570 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы в карбоксилат-анионе, а интенсивность полос исходных звеньев понижается. Степень гидролиза (табл. 3) не достигала 100%, и

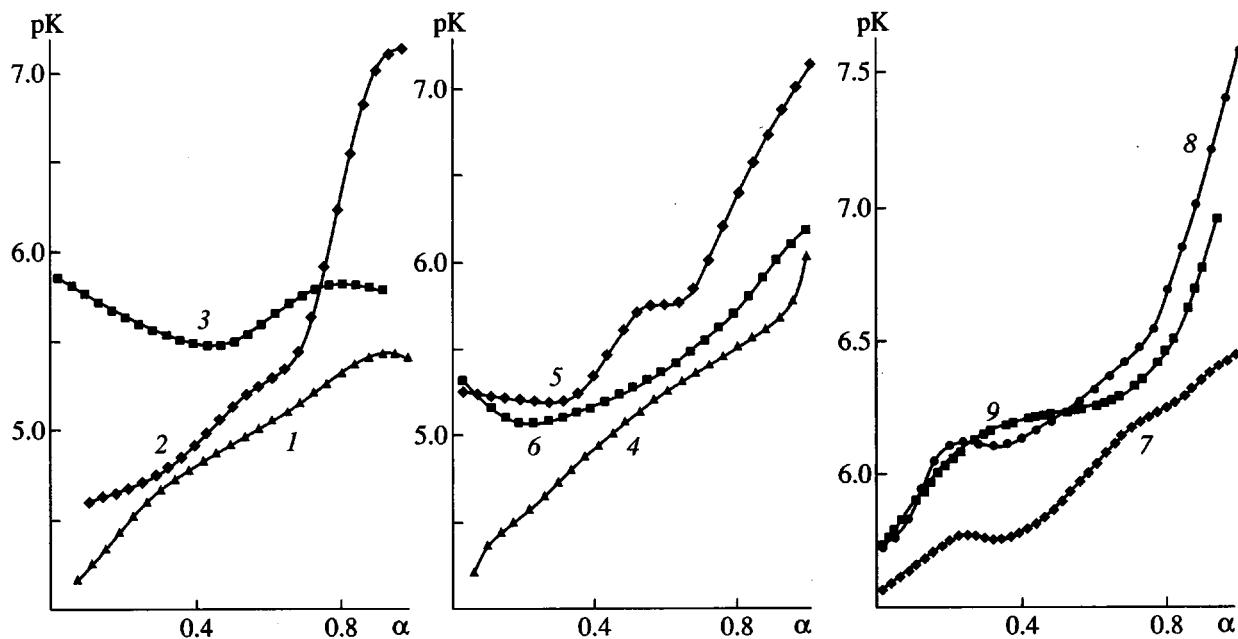


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования растворов сополимеров ВТГИ – акрилонитрил (1–3), ВТГИ – акриламид (4–6) и ВТГИ – ММА (7–9). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3.

полученные продукты представляют собой, таким образом, тройные сополимеры.

Синтезированные сополимеры были изучены методами потенциометрического и вискозиметрического титрования. Кривые титрования, приведенные на рис. 2 в координатах $pK - \alpha$ (α -степень ионизации) свидетельствуют о проявлении сополимерами полиэлектролитных свойств. Кривые для тройных сополимеров лежат выше кривых для образцов без ВТГИ, причем на них явно видны области, соответствующие конформационным переходам из компактной структуры при низких α к развернутой структуре при высоких степенях ионизации. В то же время для ряда гидролизованных сополимеров (рис. 2, кривые 2, 5, 8, 9) при $\alpha > 0.6$ характерно очень резкое возрастание pK при ионизации, а для гидролизованного сополимера акрилонитрил-ВТГИ, содержащего 16% звеньев акриловой кислоты, pK вообще слабо зависит от α . Приведенные факты можно объяснить неполным разрушением компактных структур в области конформационного перехода. При относительно высоком содержании кислотных звеньев в сополимере это приводит к сильному проявлению электростатического эффекта при высоких α и к резкому падению кислотности. При малом содержании звеньев акриловой кислоты (рис. 2, кривая 3) звенья достаточно разделены в пространстве, и их кислотность мало зависит от общей степени ионизации.

Зависимости вязкости растворов сополимеров от pH (рис. 3) подтверждают предположение о сохранении компактных структур в сополимерах на основе акрилонитрила и MMA. Для этих сополимеров вязкость почти не изменяется в широком интервале pH. Очевидно, наблюдаемые в данных системах при потенциометрическом титровании конформационные переходы связаны с изменениями конформации на отдельных участках цепей, тогда как макромолекулы в целом остаются в компактном состоянии. Вязкость сополимеров акриламида, напротив, достаточно сильно повышается при возрастании pH. Наблюдаемые отличия связаны, вероятно, с тем, что звенья ВТГИ и негидролизованные звенья акрилонитрила и MMA могут принимать участие в стабилизации компактных структур посредством гидрофобных взаимодействий, а звенья акриламида к этому не способны.

Таким образом, путем щелочного гидролиза сополимеров ВТГИ и производных акриловых кислот могут быть синтезированы водорастворимые пирролсодержащие полимеры. В водных растворах они проявляют свойства слабых полимерных электролитов, причем конформация их макромолекул и кислотно-основные свойства определяются

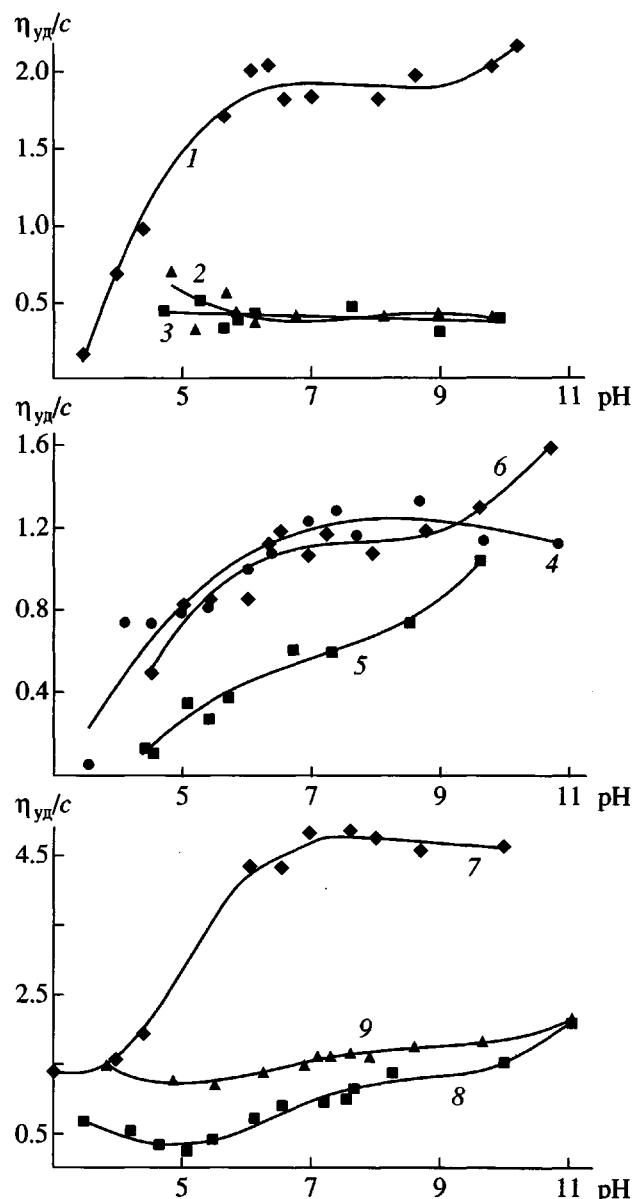


Рис. 3. Зависимость вязкости от pH для растворов сополимеров ВТГИ – акрилонитрил (1–3), ВТГИ – акриламид (4–6) и ВТГИ – MMA (7–9). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3.

гидрофобными взаимодействиями с участием звеньев ВТГИ и сомономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
2. Морозова Л.В., Михалева А.И., Маркова М.В., Молчанов О.Ю. Химия и применение пестицидов. М. 1990. С. 7. (Тр. ВНИИХим средств защиты растений).

3. Морозова Л.В., Михалева А.И., Маркова М.В., Трофимов Б.А. // Тез. докл. конф. "Химия физиологически активных соединений". Черноголовка, 1989. С. 6.
4. Маркова М.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1999.
5. Трофимов Б.А., Минакова Т.Г., Морозова Л.В., Тандура Т.А., Вакульская Т.И., Михалева А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 803.
6. Kuo J.F., Chen C.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 4. P. 1117.
7. Езриелев А.Н., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
8. Лебедева О.В., Шаглаева Н.С., Михалева А.И., Каницкая Л.В., Федоров С.В., Пирогова Г.А., Халиуллин А.К. // Журн. прикл. химии. 2001. № 2. С. 345.
9. Лукина Е.М. Метилметакрилата полимеры. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. С. 203.

Synthesis and Polyelectrolyte Properties of Carboxyl-Containing Copolymers of 1-Vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole

V. V. Annenkov, O. V. Lebedeva, E. N. Danilovtseva, and A. I. Mikhaleva

*Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—Copolymers of 1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole with the derivatives of acrylic acids, such as acrylonitrile, acrylamide, and methyl methacrylamide, were prepared by free-radical copolymerization. Upon the alkaline hydrolysis of the as-formed copolymers, water-soluble polymers of 1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole were produced. As evidenced by potentiometry and viscometry, the synthesized copolymers exhibit the properties of weak polymeric electrolytes in aqueous solutions. The conformation of their macromolecules is determined by hydrophobic interactions involving tetrahydroindole units.