

М. Г. КРАКОВЯК, Е. В. АНУФРИЕВА,
член-корреспондент АН СССР М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН, Т. Д. АНАНЬЕВА,
Ю. Я. ГОТЛИБ, Р. А. ГРОМОВА, С. П. КОЗЕЛ, Г. И. ЛАШКОВ, В. Б. ЛУЩИК,
В. Д. ПАУТОВ, С. С. СКОРОХОВОВ, Т. В. ШЕВЕЛЁВА

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Представления об электронно-конформационных взаимодействиях основаны на том, что изменение конформации участка макромолекулярной цепи влияет на его реакционную способность и, наоборот, химическое воздействие на участок цепи может изменить его конформационное состояние (^{1, 2}). Таким образом возникает проблема исследования корреляции между реакционной способностью макромолекул и их внутримолекулярной подвижностью (в.м.п.), определяющей скорость конформационных перестроек.

Связь в.м.п. и реакционной способности полимеров может быть экспериментально исследована при соблюдении условий, обеспечивающих неизменность в.м.п. макромолекул и реакционной способности функциональных групп полимера по мере протекания изучаемой реакции. При этом в системе экспериментов в.м.п. реагирующих макромолекул должна заданным образом изменяться, например при вариации строения полимерной цепи или свойств растворителя. В настоящей работе эта задача решалась двумя путями.

1. Исследовалась реакционная способность функциональных групп, присоединенных к полимерным цепям в «меточных» количествах (1 группа на 1000 или более мономерных звеньев). При этом мономерные звенья основной структуры не претерпевают изменения в ходе реакции (на примере реакции 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами, введенными в сополимеры метилметакрилата и метилакрилата различного состава).

2. Исследовалась реакционная способность полимеров, состоящих из реакционноспособных звеньев, при очень малых (доли мол.%) степенях превращения (на примере реакции Фриделя — Крафта между 9-хлорметилантраценом и сополимерами стирола и α -метилстирола различного состава). Таким образом, в обоих случаях изменение динамических характеристик макромолекул достигалось при изменении их сополимерного состава, и исследовались реакции между макромолекулами и антраценсодержащими реагентами. Изучение реакций с участием антраценсодержащих реагентов позволило измерять необычно малую долю химически превращенных звеньев в макромолекулах с помощью чувствительных методов электронной спектроскопии. С другой стороны, присоединенные к макромолекулам антраценовые группы были использованы в качестве люминесцирующих меток (л.м.) для изучения в.м.п. исследуемых полимеров методом поляризованной люминесценции (п.л.) (^{3, 4}).

Сополимеры метилметакрилата (ММА) и метилакрилата (МА) различного состава, характеризующиеся разной в.м.п. (табл. 1) и содержащие 0,03—0,05 мол. % карбоксильных групп, были получены свободнорадикальной сополимеризацией ММА, МА и акриловой кислоты в присутствии диметилформамида (⁵). Соотношение звеньев ММА и МА в сополимерах определено методом н.м.р., содержание карбоксильных групп воспроиз-

Таблица 1

Параметры, характеризующие внутримолекулярную подвижность ($1/\tau_w$) сополимеров метилакрилат — метилметакрилат, и константы скорости эстерификации (k_3) присоединенных к ним карбоксильных групп 9-антрилдиазометаном

№№ п.п.	Состав сополимеров, мол. %			$1/\tau_w \times 10^{-7}$, сек ⁻¹	k_3 , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
	ММА	МА	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$		
1	100	0	0,032	22	48
2	93	7	0,034	23	56
3	79	21	0,031	28	74
4	52	48	0,051	37	79

димо определялось по количеству 9-антрилацилоксиметановых звеньев (л.м.), образующихся при исчерпывающей эстерификации карбоксильных групп действием избытка 9-антрилдиазометана (АДМ).

Скорость реакции карбоксильных групп сополимера с АДМ исследовалась в толуольном растворе при 25°С, концентрации полимеров 0,15—0,30 вес. %, начальные концентрации карбоксильных групп в растворах одинаковы и равны $1 \cdot 10^{-5}$ мол./л, начальная концентрация АДМ $13 \cdot 10^{-5}$ мол./л. Степень превращения карбоксильных групп за определенные интервалы времени оценивалась по содержанию антраценовых групп в очищенных после реакции образцах сополимеров. Зависимость глубины конверсии от времени измерялась до 25—30-процентной степени превращения карбоксильных групп (рис. 1). На основе измерений зависимости глубины конверсии от времени были вычислены константы скорости реакции эстерификации (k_3). При этом предполагалось, что в рассматриваемом интервале концентраций реагентов реакция имеет первый порядок как по АДМ, так и по COOH-группам (⁶). Вычисленные таким образом значения k_3 различны для сополимеров различного состава и хорошо коррелируют с изменением их в.м.п., характеризуемой величиной $1/\tau_w$ (где τ_w — времена вращательной диффузии (табл. 1)).

Для того чтобы оценить влияние в.м.п. макромолекул на диффузионную стадию их реакции с низкомолекулярными реагентами, было проведено исследование тушения люминесценции антраценовых звеньев л.м. сополимеров ММА — МА, составы которых приведены в табл. 1, а также антраценовых групп, введенных в основную цепь ПММА (⁷). В качестве тушителя использовался *n*-толуидин, так как тушение люминесценции антрацена *n*-толуидином происходит с большой эффективностью и контролируется только взаимной диффузией реагентов (⁸). Опыты показали, что во всех исследованных случаях эффективность тушения антраценовых групп в полимерах составляет 0,4—0,5 от эффективности тушения соответствующих низкомолекулярных модельных антраценсодержащих соединений и не зависит от в.м.п. макромолекул, содержащих люминесцирующие группы. По-видимому, исследованный процесс тушения, в отличие от ряда химических реакций, связанных с глубокими электронно-конформационными изменениями, не требует конформационной подстройки основной цепи макромолекул и моделирует диффузионную стадию реакции, практически не зависящую от в.м.п. реагирующих с низкомолекулярными реагентами макромолекул.

В следующей изученной нами системе исследовалась скорость реакции Фриделя — Крафта между фенольными группами сополимеров стирола (Ст) и α -метилстирола (МСт), полученных методом свободнорадикальной полимеризации, и 9-хлорметилантраценом (ХМА) в зависимости от состава сополимера. Состав сополимеров определяли методом н.-к. спектроско-

пии. Реакцию Фриделя — Крафта проводили в *о*-дихлорбензоле при 25° С. концентрация полимеров около 3 вес. %, начальная концентрация фенильных групп в растворе одинакова — 0,385 мол./л, молярное соотношение реагентов звено полимера : XMA : SnCl₄ (катализатор) = 300 : 1 : 1. Скорость реакции оценивалась по количеству антраценовых групп, присоединившихся к макромолекулам сополимеров за равные периоды времени реакции.

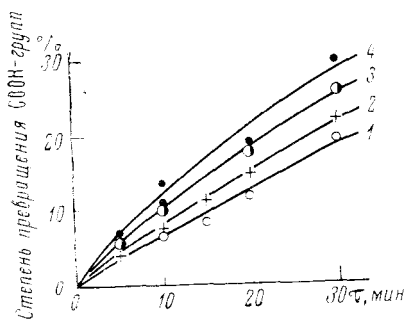


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени превращения карбоксильных групп, присоединенных к сополимерам метилакрилат — метилметакрилат различного состава (мол. % MMA звеньев: 1 — 100; 2 — 93; 3 — 79; 4 — 52) при действии 9-антрилдиазометана (АДМ) от времени (растворитель — толуол, $T=25^{\circ}$, концентрация полимеров 0,15–0,30 вес. %, $C_{\text{COOH}}=1 \cdot 10^{-5}$ мол./л, $C_{\text{АДМ}}=13 \cdot 10^{-5}$ мол./л)

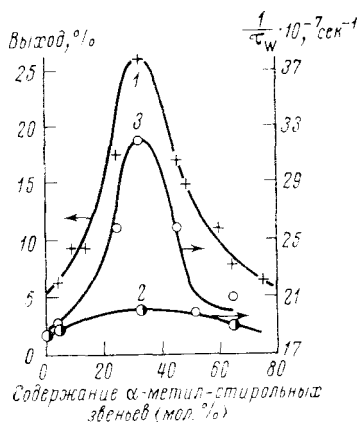


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода реакции 9-хлорметилантрацена (ХМА) с фенильными группами сополимеров стирол — α -метилстирол (условия реакции: растворитель 9-дихлорбензол, время реакции 30 мин., концентрация фенильных групп 0,38 мол./л, соотношение звено полимера : SnCl₄ : XMA = 300 : 1 : 1) (1) и динамических характеристик макромолекул для релаксационных процессов, проявляющихся в поляризованной люминесценции исследуемых растворов сополимеров (2 — метка л.м.1, 3 — метка л.м.2) от состава сополимера

Исследования показали, что реакционная способность макромолекул поли(Ст — МСт) в изученной реакции немонотонно меняется с изменением их состава (рис. 2). Объяснить такой ход зависимости реакционной способности сополимеров от их состава с позиций общепринятых представлений о реакции Фриделя — Крафта не удастся.

Параметры, характеризующие в.м.п. сополимеров Ст — МСт, определялись методом п.л. с использованием двух типов люминесцирующих меток: л.м.1, введенных при сополимеризации Ст, МСт и метакриловой кислоты с последующей эстерификацией карбоксильных групп действием АДМ, и меток 9-бензилантраценовой структуры (л.м.2), присоединенных к сополимерам в ходе исследуемой реакции. Времена τ_w (или значения $1/\tau_w$) для макромолекул сополимеров, определенные с помощью л.м.1, свидетельствуют о незначительном изменении в.м.п. сополимеров с изменением их состава (рис. 2). В то же время значения параметра $1/\tau_w$, характеризующего в.м.п. макромолекул и определенного для сополимера Ст — МСт с помощью л.м.2, во-первых, превышают значения $1/\tau_w$, полученные с помощью л.м.1, и, во-вторых, немонотонно меняются с изменением состава сополимера, хорошо коррелируя с изменением реакционной способности сополимеров. Анализ всей суммы полученных данных позволяет предположить, что исследованная реакция отличается высокой избирательностью и протекает с участием фенильных групп сополимеров, характеризующихся большей подвижностью. Количество же подвижных фенильных групп и их

динамические характеристики немонотонным образом связаны с составом исследованных сополимеров.

Полученные в настоящей работе данные указывают на необходимость анализа динамических свойств макромолекул при исследовании их реакционной способности.

Авторы признательны В. А. Самокишу за участие в обсуждении полученных результатов.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
11 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. бiol., № 6, 805 (1971). ² M. V. Volkenstein, Pure and Appl. Chem., v. 36, 9 (1973). ³ Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб и др., Высокомолек. соед., сер. А, т. 14, 1430 (1972). ⁴ Е. В. Ануфриева, Докт. дисс., ИВС АН СССР, Л., 1974. ⁵ А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славицкая, Высокомолек. соед., сер. А, т. 12, 553 (1970). ⁶ M. R. Dack, J. Chem. Education, v. 49, 600 (1972). ⁷ M. G. Krakovyak, E. V. Anufrieva et al., Europ. Polymer J., v. 10, 685 (1974). ⁸ В. Л. Ермолаев, С. С. Тибилев, П. А. Шахвердов, Оптика и спектроскоп., т. 32, 903 (1972).