

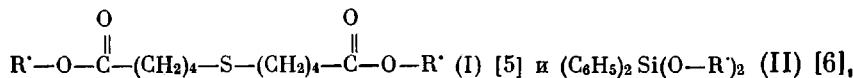
МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ПРИВИВКА СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ БИРАДИКАЛОВ К ПОЛИОЛЕФИНАМ

B. A. Радиг, A. B. Шапиро, Э. Г. Розанцев

Открытие реакций свободных радикалов без участия неспаренного электрона позволило Мак-Коннеллу с сотр. [1—3] прививать стабильные нитроксильные радикалы по функциональным группам молекулы биополимера [4]. Анализ спектров ЭПР полученных таким образом спин-меченых биополимеров дает ценную информацию об их надмолекулярной структуре.

Однако упомянутый выше способ невозможно применять для получения спин-меченых полимеров, у которых отсутствуют активные функциональные группы. В работе предлагается другой способ получения спин-меченых полимеров, в частности полиолефинов, основанный на реакции стабильных бирадикалов с участием свободной валентности.

Нами исследовано взаимодействие стабильных нитроксильных бирадикалов



где $\text{R}'=\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{H}_2)=\text{N} \quad \text{O}^\cdot \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ с полимерными макрорадикалами в поли-

этилене (ПЭ) низкого давления и изотактическом полипропилене (ПП).

Бирадикал в концентрации 10^7 — 10^{18} г⁻¹ вводили в расплав полимера (радикалы I и II в ПЭ при 420° К в течение 10 мин.) либо механическим растиранием смеси бирадикал — полимер (ПП с бирадикалом II при 300° К). Полимерные макрорадикалы инициировали механическим методом. Разрушение проводили в атмосфере гелия на специальной экспериментальной вибромельнице [7] при 100° К.

Действие механических напряжений приводит к деструкции полиморфных цепей и появлению алкильных макрорадикалов [8]. Относительно короткие молекулы бирадикалов деструкции не подвергаются.

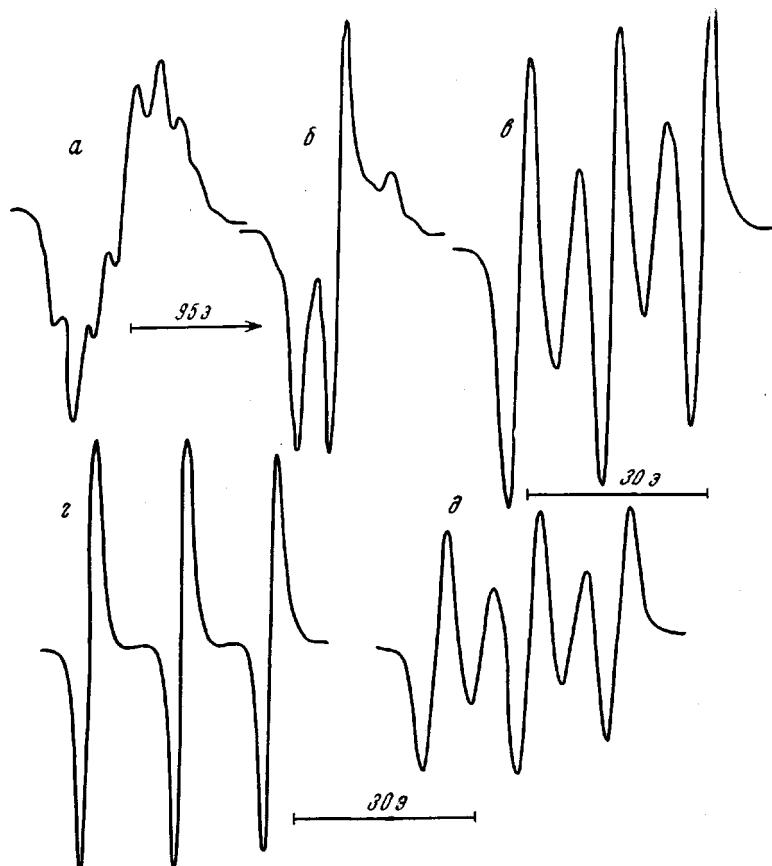
В процессе механического разрушения интенсивность сигнала ЭПР стабильных радикалов уменьшается, и изменяется характер сверхтонкой структуры спектров ЭПР. При низких концентрациях (10^{17} г⁻¹) введенного бирадикала в спектрах ЭПР продуктов разрушения виден сигнал от полимерных радикалов, который исчезает при прогреве образцов до 300° К (как за счет реакции полимерных радикалов с бирадикалом, так и за счет их гибели друг с другом).

Для бирадикала II за изменениями, происходящими в процессе деструкции, можно следить при 100° К. На рисунке, *a*, *b* показаны спектры ЭПР образца ПЭ с бирадикалом II до и после диспергирования (температура регистрации спектров 77° К). Изменение сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР связано с переходом в процессе разрушения бирадикалов в монорадикальную форму.

При высоких температурах (420° К), когда движение радикалов в полимерной матрице размораживается, спектр ЭПР бирадикалов I и II состоит из пяти компонент СТС, а монорадикалов — из трех компонент [5]. На рисунке, *c*, *g* приведены спектры ЭПР образца ПЭ с бирадикалом I до и после механического разрушения, зарегистрированные при

420 °К. Видно, что в процессе диспергирования происходит превращение бирадикалов в монорадикалы.

Для доказательства факта прививки бирадикала к полимеру была проведена экстракция продуктов механодеструкции (ПП при 300° К — толуолом, а ПЭ — бензолом в аппарате Сокслета при 353° К). После экстракции спектр ЭПР радикалов в полимерах, зарегистрированный при 420° К,



Спектры ЭПР нитроксильных радикалов в ПЭ (см. текст)

состоит из трех компонент СТС, т. е. принадлежит монорадикалам. В экстракте (толуол, бензол при 360° К) спектр состоит из трех — пяти компонентов СТС и принадлежит бирадикалам (рисунок, δ). Это доказывает факт прививки бирадикала к полимеру вследствие рекомбинации алкильных полимерных радикалов с одной из нитроксильных групп бирадикала.

Полученный парамагнитный полимер представляет собой высокомолекулярный нитроксильный зонд, использование которого может оказаться полезным при изучении диффузии высокомолекулярных соединений, надмолекулярных структур и механизма действия стабилизаторов.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие стабильных нитроксильных бирадикалов с высокомолекулярными полиолефинами в процессе низкотемпературной механической деструкции.

2. Показано, что полимерные алкильные радикалы рекомбинируют с одной из нитроксильных групп стабильного бирадикала. Получены спин-меченные полиолефины.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, Nature, 196, 472, 1962.
2. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1663.
3. Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Tetrahedron, 20, 131, 1964.
4. К. Л. Гамильтон, Г. М. Мак-Конелл, Успехи химии, 39, 531, 1970.
5. А. Б. Шапиро, В. И. Сускина, В. В. Федорова, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 694.
6. Г. Ф. Павелко, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2466.
7. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, 9, 180, 1964.
8. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., A9, 2549, 1967.

УДК 541.64:536.2

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ИХ РАЗМЯГЧЕНИЯ

А. Н. Гаврилов, В. П. Володин, Е. В. Кувшинский

Имеющиеся в литературе сведения относительно температурной зависимости теплопроводности полимеров в области их размягчения противоречивы. Так, в [1] отмечается, что теплопроводность у одних аморфных полимеров в интервале стеклования не претерпевает изменений, у других резко уменьшается, а у третьих проходит через максимум. Значительные изменения теплопроводности ряда аморфных полимеров отмечены в работе [2]. В работе [3] утверждается, что у полиметилметакрилата (ПММА) при стекловании теплопроводность претерпевает заметные изменения, а согласно [4] она меняется мало. Аналогичные расхождения известны и в отношении кристаллических полимеров. В работе [5] сообщается, что теплопроводность полиэтилена в интервале плавления уменьшается, авторы же [2, 6] сообщают о «провале» теплопроводности в этом интервале у полиэтилена и у полипропилена. Бросается в глаза, что противоречивость данных имеет место для тех температурных интервалов, в пределах которых у полимеров при небольшом повышении температуры могут возникнуть явления, сопровождающиеся добавочным выделением-поглощением тепла. У аморфных полимеров они связаны с явлениями закалки и отжига [7], у кристаллических — перекристаллизации, дополнительной кристаллизации и плавления [8]. Характерно, что более сложной оказывается зависимость теплопроводности от температуры, полученная методом нестационарного теплового потока (динамическим методом) [2, 3, 6]. Можно было предположить, что все эти расхождения имеют общую причину. В теории динамических методов теплопемкость всегда считается величиной если и не постоянной, то зависящей только от температуры; в них не предусматривается «изотермическое» поглощение или выделение тепла. Поэтому в тех случаях, когда при измерениях теплопроводности динамическими методами такие явления возникают, соответствующие расчетные соотношения становятся количественно несостоимыми. Подобная ситуация уже однажды возникала в науке. В частности, Тамман полагал, что замедленное установление равновесия при дилатометрических измерениях вблизи температуры стеклования (T_c) обусловлено «провалом» теплопроводности; он предложил даже теоретическое истолкование такой аномалии [9]. Концепция Таммана была опровергнута прямыми изменениями теплопроводности органических неполимерных стеклющихся веществ, таких как канифоль, фенолфталеин [10], глюкоза [11] методами стационарного теплового потока; «провал» вблизи T_c не был обнаружен.

Чтобы уяснить действительную картину изменения теплопроводности полимеров, мы предприняли достаточно прецизионное исследование температурной зависимости теплопроводности как аморфных, так и кристаллических полимеров. Была сконструирована специальная ячейка для измерений по методу стационарного теплового потока. В ней была использована возможность приготовления образцов специальной формы, сводя-