

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КРИОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЖЕСТКОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Гуль В. Е., Ермакова Е. В., Булатникова Л. И.,
Беляцкая О. Н., Вассерман А. М., Пенская Е. А.,
Соловьев А. М.*

На основе анализа экспериментальных данных, полученных методом ЭПР, показано, что механохимические превращения, происходящие при замораживании водных растворов ПВС, имеют радикальный характер.

Жесткоцепные полимеры при замораживании как в водной среде, так и в среде органических растворителей претерпевают превращения под действием развивающихся механических сил [1—5]. В результате сложных криолитических процессов (деструкции и структурирования) происходит модификация полимера. Так, на примере ПВС установлено, что в процессе пленкообразования из водных растворов полимера при низких температурах (-16°) образуется трехмерная сетка, вследствие чего покрытие или пленка из данного полимера становится водонерастворимыми [3].

Определение структурных параметров сетки ПВС показало, что степень структурирования зависит от времени пленкообразования при низкой температуре [3]. Выяснение природы криолитических превращений полимера позволило бы управлять указанными превращениями и, регулируя степень сшивания полимера, придавать покрытию или пленке требуемые свойства. Задавать и варьировать свойства полимерного материала необходимо для эффективного использования полимера, в частности ПВС — биологически инертного полимера, в качестве защитного покрытия на замороженных пищевых продуктах.

В ряде работ [4, 6—8] были сделаны попытки выяснения механизма криолиза жесткоцепных полимеров, однако взгляды исследователей по данному вопросу разноречивы.

Считается, что механизм криолитических процессов может иметь ионный, радикальный и ионно-радикальный характер в зависимости от природы связей в цепи полимера [5].

Настоящая работа является продолжением исследования процесса криолиза водных растворов ПВС и направлена на изучение механизма развивающихся при криолизе превращений, ведущих к модификации полимера.

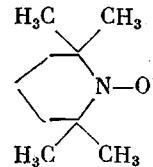
При замораживании водных растворов полимеров в результате фазового перехода воды в лед в системе развиваются давления, в 10 раз превышающие устойчивость химических связей [2, 6]; локализация напряжений на любых участках макромолекул и острые грани кристаллов растворителя могут приводить к разрыву цепей полимера в любом месте.

Для изучения механизма криолитических превращений, протекающих в водных растворах ПВС, применен метод ЭПР.

Криолитические превращения ПВС протекают в растворе во время пленкообразования, и образующиеся при этом макрорадикалы полимера обладают достаточной подвижностью и могут взаимодействовать друг с другом, вследствие чего непосредственное обнаружение макрорадикалов ПВС затруднено.

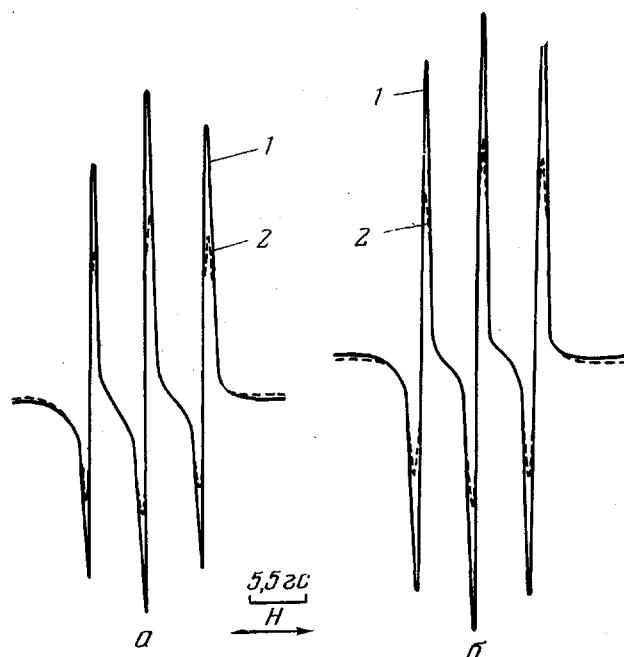
Для изучения природы протекающих химических реакций использовали стабильные радикалы [9—12], которые взаимодействовали бы с образующимися при криолизе макрорадикалами ПВС.

В качестве такого радикала было использовано нитроксильное соединение, которое хорошо растворяется в воде



Объектами исследования служили водные 10%-ные растворы ПВС марки 7/2 с молекулярной массой $M = 60\ 000 - 65\ 000$ [3], в которые вводили в соответствии с расчетами 0,000035—0,0035 г нитроксильного соединения на 1 г полимера. Основной предпосылкой при расчете количества вводимого нитроксильного соединения (акцептора свободных радикалов) в раствор ПВС являлось условие, что в 1 см³ объекта исследования должно быть не менее 10^{17} спинов.

Как видно из рисунка, сигналы ЭПР имеют форму триплета. Спектры ЭПР растворов (линии 1) измерены до их замораживания и являются контролем в данных исследованиях.



Спектры ЭПР растворов ПВС с нитроксильным соединением до замораживания (1) и после замораживания (2) в течение 2 (а) и 7 суток (б). Спектры ЭПР сняты при 20°

Для выяснения механизма криолиза ПВС ампулы с раствором полимера и нитроксильного радикала замораживали при -16° в течение 1—10 суток.

По истечении заданного времени ампулы с раствором доводили при 20° до полного размораживания и затем записывали их спектры ЭПР (рисунок, линии 2).

Анализируя полученные данные рисунка, видно, что интенсивность сигналов криолизованных растворов и, следовательно, концентрация парамагнитных центров уменьшились в 2 раза по сравнению с интенсивностью этих же растворов до замораживания; начальная форма сигналов при этом не изменилась.

Условия записи сигналов ЭПР выдерживали постоянными. Поэтому снижение интенсивности сигналов ЭПР криолизованных образцов вызвано ничем иным как уменьшением концентрации нитроксильных радикалов.

Исходя из изложенного выше, можно сделать вывод о том, что при -16° в растворе ПВС развиваются криолитические процессы, приводящие к образованию макрорадикалов полимера. Ввиду того что коэффициент диффузии присутствующих в растворе низкомолекулярных нитроксильных радикалов в полимерной матрице значительно больше, чем подвижность образующихся макрорадикалов, нитроксильные радикалы вступают во взаимодействие с радикалом ПВС. При этом концентрация нитроксильных радикалов (парамагнитных центров) снижается. Эти данные свидетельствуют о радикальном характере криолитических процессов, происходящих в водных растворах.

Полученные результаты и проведенные нами исследования показали, что, установив механизм криолиза ПВС, можно регулировать степень структурирования полимера.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
8 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Мир», 1971.
2. К. Симионеску, С. Опреа, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Мир», 1970.
3. В. Е. Гуль, Л. И. Булатникова, О. Н. Беляцкая, Е. В. Ермакова, Л. В. Быкова, Высокомолек. соед., А18, 118, 1976.
4. П. Ю. Бутягин, Успехи химии, 16, 1935, 1971.
5. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Докл. АН СССР, 110, 4, 1956.
6. W. Kuhn, H. Majer, Angew. Chemie, 68, 345, 1956; Z. phys. Chem., 3, 330, 1955.
7. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Тезисы докладов конференции МТИММП, Пищепромиздат, 1955.
8. Н. К. Барамбайм, Научные труды МТИЛП, 1964, вып. 25, стр. 127.
9. Дж. Верти, Дж. Болтон, Теория и практические приложения метода ЭПР, «Мир», 1975.
10. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Докл. АН СССР, 193, 132, 1970.
11. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., А13, 1647, 1971.
12. А. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Изд-во СО АН СССР, 1962.

УДК 541.64 : 547.39

АНТИМИКРОБНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ И МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ АМИНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

Коэлов Л. В., Елисеева В. И., Травникова Л. А.,
Кабанов В. Я., Спицын Викт. И.

Весьма актуальной является проблема получения полимерных покрытий и модифицированных полимерных материалов с антимикробными и противогрибковыми свойствами [1—5].

Обширную группу сильных дезинфектантов составляют четвертичные аммониевые соли [6]. Их преимуществом по сравнению со многими известными антимикробными препаратами, в том числе и полимерами, содержащими в боковых цепях макромолекул бактерицидные металлоорганические группы [7], является отсутствие токсичности и запаха. Однако при введении их в виде механической добавки в лакокрасочные покрытия не