

7. Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А20, 1942, 1978.
8. П. Флори, Статистическая механика макромолекул, «Мир», 1971, стр. 316.
9. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 217.

УДК 541.64:543.422.27:547(39+538.141)

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА ЦЕПИ ПРИ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ СТИРОЛ — МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИД МЕТОДОМ ЭПР

Игнатова Е. В., Стояченко И. Л., Лачинов М. Б.,
Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.

Известно, что использование комплексообразователей при радикальной сополимеризации позволило значительно расширить круг мономерных систем, приводящих к получению чередующихся сополимеров. В этом отношении классическим примером стала пара стирол — метилметакрилат (ММА), при свободнорадикальной сополимеризации которой образуется статистический сополимер, а при введении комплексообразователей типа кислот Льюиса ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $Al(C_2H_5)_4Cl_{1,5}$ и др.) образуется продукт со строгим чередованием мономерных звеньев [1—3]. Однако механизм роста цепи в этой и подобных системах к настоящему времени остается дискуссионным.

Ранее нами было показано [4, 5], что при совместном исследовании методами ЭПР и низкотемпературной калориметрии размораживаемых стеклообразных мономерных смесей, содержащих заранее запасенные активные центры, можно получить информацию о механизме роста полимерной цепи. В настоящей работе использован этот подход к изучению механизма чередования при сополимеризации в системе стирол — MMA — диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ).

Мономеры очищали по общепринятым методикам и сушили над металлическим Са и CaH_2 . Технический $Al(C_2H_5)_2Cl$ перегоняли при пониженном давлении в токе Ar (81°/1 *torr*) и дозировали в тонкостенные шарики. Приготовление образцов осуществляли последовательной переконденсацией MMA и стирола к $Al(C_2H_5)_2Cl$ в вакууме, все операции проводили в темноте, так как рассеянный свет инициирует сополимеризацию. Полученные мономерные смеси с ДЭАХ хранили и облучали на УФ или γ -источнике Co^{60} при температуре жидкого азота. Облученные образцы размораживали со скоростью ~1,5 град./мин в резонаторе ЭПР-спектрометра «JES-P-10» (Япония) или в дифференциальном диатермическом калориметре, описанном в работе [6]. После размораживания образцов продукты реакции выделяли из реакционной смеси осаждением в *n*-гексане, содержащем ингибитор. Для отмывания сополимера от $Al(C_2H_5)_2Cl$ его переосаждали из хлороформа в подкисленный HCl метанол.

Для изучения механизма роста цепей в качестве основной была выбрана система стирол — MMA — ДЭАХ эквимольного состава (1:1:1). На рис. 1 приведены термографические кривые, полученные при размораживании необлученной и γ -облученной систем. Эндотермический эффект при -140 — -130° на этих кривых следует отнести к расстекловыванию образцов. Экзо- и эндотермические эффекты на кривой необлученного образца в районе -110 и -57° , по-видимому, связаны с кристаллизацией и последующим плавлением комплекса стирол — MMA — ДЭАХ. Полимеризация необлученного образца при низких температурах практически не

происходит, после размораживания полимер в образце не обнаружен. На термографической кривой γ -облученного образца после расстекловывания в области температур $-120 - -115^\circ$ начинается интенсивное тепловыделение, обусловленное протеканием постсополимеризации. Конечные образцы представляют собой твердые блоки, выход полимера приближается к 100%. Спектр ЯМР этих образцов полностью соответствует спектру чередующегося сополимера стирол — MMA, полученному и интерпретирован-

Рис. 1. Изменение скорости тепловыделения при размораживании необлученной мономерной смеси (1), γ -облученной мономерной смеси (2) (доза облучения 1,5 Mrad; $T_{обл} = -196^\circ$)

Рис. 2. ЭПР-спектры первичных радикалов после радиолиза при -196° (а), радикалов роста при -115 (б) и -50° (в)

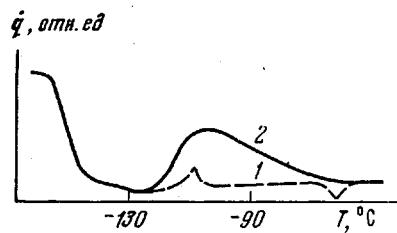


Рис. 1

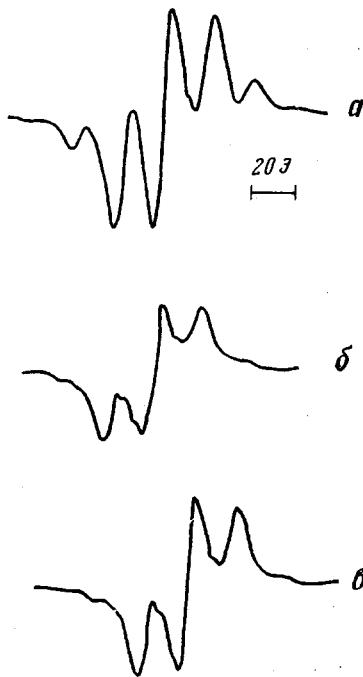
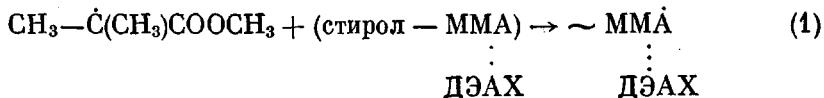


Рис. 2

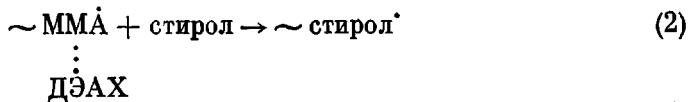
ному в работе [7], что подтверждает высокую степень чередования мономерных звеньев в цепях сополимера.

На рис. 2 представлены ЭПР-спектры, полученные при постепенном размораживании γ - и УФ-облученных образцов. Исходные радикалы при -196° , независимо от вида облучения, характеризуются в основном семилинейным спектром ЭПР, соответствующим первичному метакрилатному радикалу $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, на который наложены слабые, неидентифицированные линии (рис. 2, а). При повышении температуры образца вид ЭПР спектра изменяется, при -140° первичные радикалы MMA переходят в радикалы роста ПММА. Одной из причин этого может быть присоединение к первичному радикалу комплекса.

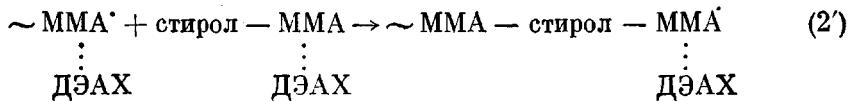


Одновременно начинают проявляться линии триплетного спектра, соответствующего стирольным радикалам (рис. 2, б). Вклад стирольных радикалов в суммарный ЭПР-спектр растет с повышением температуры образца на фоне уменьшения общей концентрации радикалов. В условиях образования чередующегося сополимера это превращение ЭПР-спектра может

происходить только за счет реакции присоединения отдельного мономерного звена стирола к активному центру

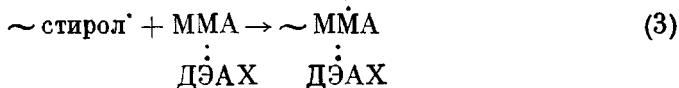


В противном случае, т. е. при присоединении комплекса мономеров с неразделенным достаточно большим промежутком времени раскрытием обеих двойных связей комплекса, вид ЭПР-спектра должен оставаться неизменным



При наличии достаточно устойчивого промежуточного состояния, возникающего после раскрытия первой двойной связи комплекса, присоединение комплекса, как и реакция (1), приведет к появлению в спектрах линий, соответствующих стирольным радикалам. Количественное разделение вкладов стирольных и метакрилатных радикалов в суммарный ЭПР спектр в ходе размораживания, которое позволило бы оценить вклад реакций (2) и (2') в общую скорость роста, осуществить не удалось.

Рост концентрации стирольных радикалов наблюдается при температурах, когда начинается интенсивное тепловыделение за счет полимеризации. При дальнейшем повышении температуры содержание стирольных радикалов вновь уменьшается (рис. 2, в), что, вероятно, обусловлено протеканием реакции присоединения метакрилатного звена к стирольным радикалам



Радикалы, которые наблюдаются на заключительной стадии при температурах выше -90° , представляют собой в основном радикалы роста MMA с некоторым вкладом стирольных радикалов.

При размораживании мономерных смесей, содержащих двукратный избыток одного из мономеров, термографические кривые необлученных и облученных образцов весьма близки друг к другу. Концентрация радикалов, регистрируемых методом ЭПР, резко уменьшается с повышением температуры, а размороженные образцы содержат лишь небольшое количество сополимера.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты позволяют утверждать, что чередующаяся сополимеризация в изученной системе осуществляется по радикальному механизму, где инициирующими частицами являются радикалы $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Рост цепи, по крайней мере частично, осуществляется путем присоединения отдельных молекул мономера к активным центрам согласно обычной схеме радикальной сополимеризации. В то же время полученные данные не противоречат возможности протекания части элементарных актов роста путем присоединения к активным центрам комплекса мономеров с мало разделенным во времени раскрытием обеих двойных связей комплекса. Для выяснения вкладов элементарных актов роста с участием изолированных мономеров и их комплексов предполагается проведение дальнейших кинетических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hirooka, M. Yabuuchi, J. Polymer Sci., 6, 1381, 1968.
 2. N. G. Gaylord, J. Macromolec. Sci., A6, 259, 1972.
 3. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, С. Ю. Федорова, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A15, 1360, 1973.
 4. Г. С. Георгиев, Н. П. Апполонова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 2714, 1973.
 5. И. Л. Стояченко, Е. И. Шкарова, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A18, 1420, 1973.
 6. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
 7. Л. Б. Строганов, Н. А. Плато, В. П. Зубов, С. Ю. Федорова, Ю. А. Стреленко, Высокомолек. соед., A16, 2616, 1974.
-

УДК 541.64:539.199

РАЗМЕРЫ ПОЛИМЕТИЛЕНОВОЙ ЦЕПИ С ЗАПРЕТОМ САМОПЕРЕСЕЧЕНИЙ. СРЕДНИЙ МИНИМАЛЬНЫЙ РАДИУС СФЕРЫ, ОПИСАННОЙ ВОКРУГ КЛУБКА

Халатур Н. Г.

Для характеристики формы и размеров полимерного клубка помимо среднего квадрата расстояния между концами цепи $\langle r^2 \rangle$ и среднего квадрата радиуса инерции $\langle s^2 \rangle$ используются такие величины, как средняя максимальная проекция цепи на заданное направление, среднее расстояние между двумя наиболее удаленными друг от друга звеньями, максимальный попечерник клубка и т. д. [1–5]. Вейдман, Х. Кун и В. Кун [6] определили минимальный радиус сферы R , описанной вокруг клубка, центр которой совпадает с центром масс клубка. Моро и Сайто [7], основываясь на аналогии с диффузионной задачей при наличии поглощающей стенки, получили функции распределения R для свободносочлененной цепи. В настоящей работе рассчитаны средние значения R для невозмущенной цепи и цепи с запретом самопересечений и установлена связь этих величин с $\langle r^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle$.

Моделью служила цепь полиметилена. Внутренние вращения вокруг скелетных связей предполагали заторможенными, а вращения вокруг соседних связей – взаимозависимыми. Геометрию цепи и энергетические характеристики поворотных изомеров принимали согласно [8]. Наряду с поворотной изомеризацией допускали малые случайные колебания валентных углов и углов внутреннего вращения. Группы цепи (CH_2 и CH_3) рассматривали как жесткие сферы с диаметром $d=3,0 \text{ \AA}$ (при $d=0$ моделировали θ -условия). Расчеты проводили методом Монте-Карло. Цепи генерировали на ЭВМ в соответствии с матрицами условных вероятностей [9, 10] при 413°K . Число связей C–C в цепи n составляло от 20 до 600. Объем выборки, по которой проводили усреднение обеспечивал при всех n ширину доверительного интервала для рассчитываемых средних не более 10% при уровне надежности 0,9 в соответствии с t -распределением Стьюдента.

Рассмотрим прежде всего свободносочлененную цепь. Согласно [7], функция распределения R в этом случае записывается как

$$\rho(R) = 2 \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i-1} \exp[-(nl^2/18)(i\pi/R)^2],$$

где n – число связей длиной l . Это выражение может быть преобразовано к виду

$$\rho(R) = 1 - 6R \left(\frac{2}{\pi nl^2} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{9(2i-1)^2 R^2}{2nl^2} \right]$$