

макромолекул. Предпочтительность цисоидной конфигурации концевого звена мономерной и димерной форм живущих цепей является, по-видимому, термодинамической предпосылкой преимущественного образования *цис*-1,4-звеньев [6] по крайней мере на мономерном активном центре [2]. Одним из путей возникновения *транс*-звеньев можно считать процессы *цис*-*транс*-изомеризации в ходе ассоциации активных центров в тетрамеры. Относительная роль указанных процессов должна падать с уменьшением концентрации живущих цепей.

Сближение электронных характеристик C_{α} и C_{γ} в димерной форме активных центров ($q_{C_{\alpha}} = -0,503$, $q_{C_{\gamma}} = -0,370$; $W_{C_{\alpha}-Li} = 0,253$, $W_{C_{\gamma}-Li} = 0,218$) по сравнению с мономерной формой ($q_{C_{\alpha}} = -0,505$, $q_{C_{\gamma}} = -0,355$; $W_{C_{\alpha}-Li} = 0,330$, $W_{C_{\gamma}-Li} = 0,181$) свидетельствует, видимо, в пользу возрастания доли актов 1,2-присоединения при увеличении концентрации инициатора, когда роль малоассоциированных активных центров в реакции роста становится доминирующей [7]. Высказанные положения согласуются с тенденциями, проявляющимися в микроструктуре полибутадиена, синтезированного под действием литийалкилов в неполярной среде, в зависимости от условий его образования.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
13 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Э. Львовский, Коорд. химия, 4, 1662, 1978.
2. Г. Б. Ерусалимский, В. А. Кормер, Высокомолек. соед., Б21, 83, 1979.
3. Г. Б. Ерусалимский, В. А. Кормер, Высокомолек. соед., Б19, 169, 1977.
4. W. H. Glaze, J. E. Hanicak, M. L. Moore, J. Organomet. Chem., 44, 39, 1972.
5. M. Morton, L. J. Fetter, Rubber Chem. and Technol., 48, 359, 1975.
6. D. J. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, 11, 582, 1978.
7. V. Zgonnik, E. Schadrina, K. Kalninsch, B. Erussalimsky, Liebigs Ann. Chem., 1975, 617.

УДК 541.64:543.422.27:539(3+839)

СИГНАЛЫ ЭПР В ВЕЩЕСТВАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ СОВМЕСТНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Жорин В. А., Мельников В. П.

В ряде работ [1–4] изучали полимеризацию различных мономеров в условиях высоких давлений, сочетаемых с деформациями сдвига. В работе [2] было установлено, что в конденсированных ароматических соединениях (нафталин, антрацен, хризен и т. д.) после воздействия высоких давлений и сдвиговых деформаций появлялись парамагнитные центры. Сигналы ЭПР в этом случае представляли собой узкие синглеты, исследованные вещества в этих условиях претерпевали химические превращения. По-видимому, появление парамагнитных центров после воздействия высоких давлений и сдвиговых деформаций связано с протеканием химических реакций и является отражением некоторых этапов превращения мономера, например раскрытие ненасыщенных связей и т. д. Отдельных исследований парамагнетизма органических веществ, подвергнутых воздействию высоких давлений и деформаций сдвига, не проводилось, хотя это является важной характеристикой поведения вещества в выбранных условиях.

В настоящей работе предпринято изучение сигналов ЭПР в ряде органических веществ после того, как они были подвергнуты воздействию высоких давлений и сдвиговых деформаций.

Исследовали акриламид, метакриламид, аценафтилен, малеимид, малеиновый ангидрид, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту и некоторые полимеры, полученные из перечисленных мономеров путем радикальной жидкотающей полимеризации. Работу проводили на аппаратуре типа наковален Бриджмена, аналогичной описанной в работе [5], при давлениях от 20 до 80 *Кбар* и комнатной температуре. Спектры ЭПР ре-

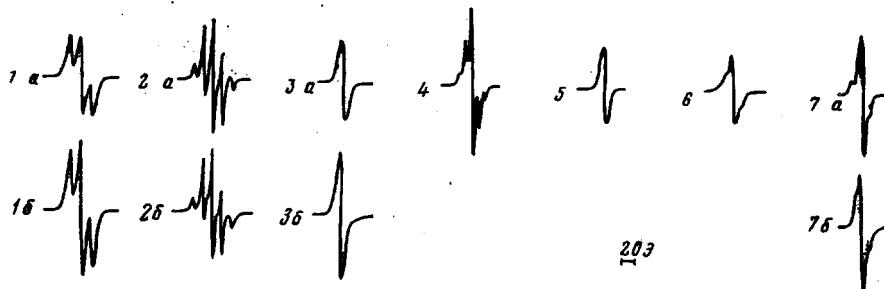


Рис. 1. Спектры ЭПР мономеров и полимеров, подвергнутых воздействию высокого давления и деформаций сдвига:

1_a — акриламид; 1_b — полиакриламид; 2_a — метакриламид; 2_b — полиметакриламид;
3_a — аценафтилен; 3_b — полиаценафтилен; 4 — малеимид; 5 — малеиновая кислота;
7 — Фумаровая кислота; 6_a — капролактам; 6_b — поликапролактам

гистрировали на спектрометре ЭПР-2 при температурах $-196 - +150^{\circ}$.

На рис. 1 показаны спектры ЭПР выбранных мономеров и полимеров после воздействия высоких давлений и деформаций сдвига. Обработку мономеров и соответствующих полимеров проводили в идентичных условиях. Видно, что по форме сигналы ЭПР как в мономерах, так и в полимерах совпадают. Это может означать, что место нахождения парамагнитных центров в обоих случаях одинаково: в случае полимера, деструктированного при высоких давлениях, это, по-видимому, концевые радикалы, образовавшиеся в результате разрыва полимерной цепи; в том случае, когда воздействию давления и сдвиговых деформаций подвергали мономер, парамагнитный центр может находиться на конце растущей полимерной цепи. Интересно отметить, что при обработке капролактама при высоких давлениях и сдвиговых деформациях не удалось обнаружить образования полимера, но сигнал ЭПР наблюдали. А в случае малеинового ангидрида, несмотря на образование высокомолекулярного продукта, сигнал ЭПР обнаружить не удалось. Этот факт может свидетельствовать о более сложных путях превращения малеинового ангидрида при высоких давлениях, чем просто раскрытие двойных связей. Это согласуется с данными работы [6], где сообщалось, что в малеиновом ангидриде при воздействии высоких давлений и сдвиговых деформаций разрушаются ангидридные группировки и исчезают двойные связи, сопряженные с ангидридным циклом.

Для четырех первых выбранных для исследования мономеров наиболее вероятным механизмом полимеризации в указанных условиях является радикальный, и появление парамагнитных центров в этих системах может быть связано с раскрытием двойных связей.

В работе [7] было показано, что как малеиновая, так и фумаровая кислоты в условиях высоких давлений при сдвиговом деформировании реагируют с миграцией водорода на раскрывающуюся двойную связь соседней молекулы. При таком механизме реакции не должно происходить образования парамагнитных центров. Тот факт, что в этих веществах обнаружен сигнал ЭПР, может означать, что образующиеся продукты подвергаются деструкции в выбранных условиях и за счет этого происходит

образование парамагнитных центров. В то же время нельзя полностью исключать гомолитический разрыв двойных связей, который также может привести к образованию парамагнитных центров.

В работе [8] на примере ПЭ было показано, что при давлениях и сдвиговых деформациях может происходить деструкция полимера. В этой связи можно предположить, что определяющим процессом образования парамагнитных центров в полимерах является деструкция.

Сигналы ЭПР как в мономерах, так и в полимерах, образующиеся после воздействия высоких давлений и деформаций сдвига, сохраняются довольно долго (в спектрах образцов, записанных через неделю, не удалось обнаружить уменьшения интенсивности сигнала). Такая устойчивость сигнала может объясняться тем, что парамагнитный центр находится в жесткой матрице, которая ограничивает его подвижность и, следовательно, способность рекомбинировать.

Некоторые из выбранных мономеров растворяются в спирте. Для них были проведены исследования интенсивности сигнала ЭПР по следующей схеме: после обработки при высоком давлении измеряли интенсивность сигнала ЭПР, затем мономер вымывали спиртом и проводили повторную запись интенсивности сигнала. При этом оказалось, что при вымывании мономера интенсивность сигнала ЭПР уменьшалась, но никогда не становилась равной нулю. Этот факт свидетельствует о том, что не все парамагнитные центры могут взаимодействовать с растворителем. Возможно, что часть центров является треппинг-радикалами, находящимися внутри полимерных полостей, которые образуются в полимере в момент роста цепи. Этим и объясняется высокая стабильность парамагнитных центров, образованных при высоких давлениях, сочетаемых с деформациями сдвига.

Некоторые подробности образования парамагнитных центров при воздействии высоких давлений и деформаций сдвига на мономеры были изучены на примере акриламида. Согласно работе [9], сигнал ЭПР, который появляется в акриламиде после обработки при высоких давлениях, соответствует радикалу следующего строения $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCONH}_2$. Такая форма сигнала сохраняется в веществе при выходах полимера от 1–2 до 90–95%. Форма сигнала сохранялась постоянной и при давлениях от 10 до 80 Кбар, хотя механизмы превращения акриламида при этих давлениях существенно отличаются [4]. Это означает, что и при давлениях 80 Кбар, несмотря на то, что преобладающим является механизм присоединения по двойной связи амидной группы, происходят также гомолитические разрывы двойных связей, которые, по-видимому, и определяют образование парамагнитных центров.

На рис. 2 показано изменение интенсивности сигнала ЭПР в зависимости от угла поворота наковален при давлении 20 Кбар до отмычки мономера в самом акриламиде и в акриламиде с 5%-ными добавками аморфного SiO_2 и ПЭ. В случае акриламида и акриламида с добавкой SiO_2 , количество радикалов отличается незначительно, а в случае акриламида с добавкой ПЭ интенсивность сигнала с введением добавки уменьшается в 2 раза. В то же время на ранних стадиях полимеризации присутствие ПЭ увеличивает содержание парамагнитных центров в акриламиде. Это может быть связано с тем, что присутствие ПЭ увеличивает скорость зарождения цепей на ранних стадиях полимеризации. На более поздних стадиях (при углах поворота наковален 50–60°) происходит смешение акриламида и ПЭ в условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций. Как было показано в работе [10] при воздействии высоких давлений и сдвиговых деформаций может происходить перемещивание низкомолекулярных веществ на уровне, близком к молекулярному, и, кроме того, за счет смешения низкомолекулярного вещества и полимера может происходить изменение конформации макромолекулы. Таким образом, уменьшение интенсивности сигнала ЭПР на более поздних стадиях может определяться гибеллю растущей цепи на молекулах добавки.

Эти представления согласуются с данными по измерению молекулярных масс полимеров, полученных без добавок и в присутствии ПЭ: на ранних стадиях молекулярная масса полиакриламида выше в том случае, когда он получен без присутствия добавки, а на более поздних стадиях полимеризации наблюдается обратная картина (рис. 3).

Значительное уменьшение интенсивности сигнала ЭПР после вымывания мономера связано с гибелью парамагнитных центров на растворителе. За счет образования границы раздела между образующимся полимером и добавками растворитель полнее проникает в образец и способствует более

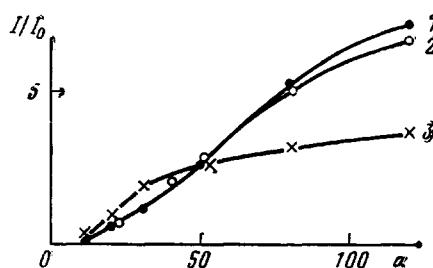


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности сигнала ЭПР от угла поворота наковален до отмычки полимера от мономера

Здесь и на рис. 4: 1 — акриламид, 2 — акриламид с 5%-ной добавкой аэросила, 3 — акриламид с 5%-ной добавкой ПЭ

Рис. 3. Зависимость молекулярной массы полиакриламида от угла поворота наковален: 1 — акриламид, 2 — акриламид с 5%-ной добавкой ПЭ

Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности сигнала ЭПР от угла поворота наковален после отмычки мономера

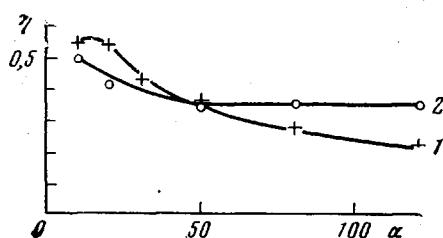


Рис. 3

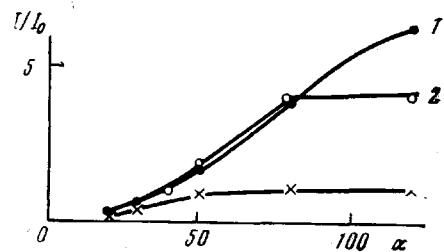


Рис. 4

интенсивной гибели радикалов. Наблюданное различие в уменьшении сигнала для акриламида с добавками аморфного SiO_2 и ПЭ, возможно, лежит в различии их пластических свойств: напряжение сдвига ПЭ в несколько раз ниже, чем у аморфного SiO_2 , а напряжение сдвига акриламида и ПЭ близки. Это может приводить к образованию более разветвленной поверхности в случае ПЭ, на которой происходит гибель растущей полимерной цепи, а впоследствии эта разветвленная поверхность способствует более полному проникновению растворителя в образец, приводя к сильному уменьшению интенсивности сигнала ЭПР (рис. 4).

Как указывалось выше, интенсивность сигнала ЭПР в образцах, подвергнутых воздействию высоких давлений и деформаций сдвига, не изменилась через неделю, что свидетельствует о высокой стабильности образующихся парамагнитных центров. Для исследования термической стабильности образующихся парамагнитных центров образцы акриламида записывали при температурах до 150° . Оказалось, что прогревание образцов при 150° в течение 20 мин не приводило к гибели парамагнитных центров, но форма сигнала изменялась: он превращался в синглет.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Капустян, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 179, 627, 1968.
2. А. А. Петров, М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, № 3, 468.
3. И. Е. Пахомова, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. П. Иванов, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, № 4, 857.
4. А. Б. Соловьева, В. А. Жорин, Л. А. Криницкая, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич. 1977, № 5, 1161.
5. А. А. Жаров, Н. П. Чистотина, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, 229.
6. В. А. Жорин, Кандидатская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
7. А. Б. Соловьева, В. А. Жорин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 240, 125, 1978.
8. В. А. Жорин, Ю. В. Луизо, Н. М. Фридман, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A18, 2677, 1976.
9. G. Adler, J. Petropoulos, J. Phys. Chem., 69, 3712, 1965.
10. В. А. Жорин, А. Ю. Шаулов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B19, 841, 1977.

УДК 541.64:547.561

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,6-ДИМЕТИЛФЕНОЛА

Хлебников Б. М., Юдкин Б. И.

Систематические сведения о механизме появления окисленных групп в цепи полифениленоксида (ПФО) в процессе окислительной поликонденсации 2,6-диметилфенола и влиянии их на термостабильность полимера практически отсутствуют.

В настоящей работе на основании результатов проведенных исследований предложен механизм появления окисленных групп в цепи указанного полимера.

Исследовали 2,6-диметилфенол фирмы «Aldrich Chemical Co» с содержанием основного вещества 99,7%. Катализатором служили соли меди квалификации ч.д.а. Пиридин осушали щелочью и перегоняли в присутствии окиси кальция (т. кип. 115°). Метиловый спирт и толуол использовали квалификации ч.д.а.

Реакцию проводили в ампулах с рубашкой, установленных на встраиваемом устройстве. Полимер после реакции высаждали подкисленным метанолом, фильтровали, промывали ацетоном в аппарате Сокслетта и сушили в вакууме при 100° в течение двух суток.

Характеристическую вязкость растворов полимера в бензole определяли при 25° по методике работы [1]. Для определения индекса расплава использовали прибор ИИРТ-1. Турбидиметрическое титрование проводили по методике работы [2]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

В ранних исследованиях [3] отмечали присутствие в ПФО карбонильных групп различной природы. Полосы поглощения в области 1650–1750 см⁻¹ в ИК-спектрах ПФО (рис. 1) могут свидетельствовать о наличии в полимере альдегидных, карбоксильных и хиноидных групп [3, 4].

Увеличение концентрации этих групп в полимере (рис. 2, а) приводит к уменьшению термостабильности ПФО в процессе переработки. Индекс