

статочно неравновесными с точки зрения свободного объема, а значит и внутренних напряжений, причем степень неравновесности связана со степенью спирания сетчатого полимера. Вопрос об интенсивности внутренних напряжений в системе (как меры неравновесности) после синтеза нельзя свести целиком к скорости прохождения области α -перехода. Полученные результаты ставят вопрос о необходимости выяснения природы движений, ответственных за релаксацию объема в высокотемпературной области, и оценки соответствующих времен релаксации, а для сетчатых полимеров — об установлении их зависимости от густоты сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 74.
2. Бляхман Е. М., Петряев С. В., Корсаков В. Д., Гверц Э. Н., Гофман П. Е., Пилипенок Д. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 10, с. 730.
3. Ладыгина И. Р., Горбаткина Ю. А., Епифанова С. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1349.
4. Петряев С. В., Бляхман Е. М., Пилипенок Д. А., Гверц Э. Н., Гофман П. Е. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1624.
5. Кан К. Н., Николаев А. Ф., Мийлен Э. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 445.
6. Кан К. Н. Вопросы теплового расширения полимеров Л.: ЛГУ, 1975, с. 20.
7. Петряев С. В., Бляхман Е. М., Крепышев В. И., Пилипенок Д. А., Гверц Э. Н., Гарман П. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1781.
8. Липатов Ю. С. Успехи химии, 1978, т. 47, № 2, с. 332.
9. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Механика полимеров, 1975, № 1, с. 107.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20.XI.1980

УДК 541(64+572)

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ ОН-ГРУПП В α -И α,ω -ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНАХ

*Атовмян Е. Г., Батурин С. М., Лодыгина В. П.,
Федотова Т. Н.*

В работе [1] было показано, что в гидроксиолигобутадиенах (ГОБД) часть групп OH образует автоассоциаты различного состава, а другая часть связана с π-электронами двойной связи в комплексы [OH...π], где группа OH находится в мономерной форме. Между этими двумя состояниями групп OH должно существовать равновесие типа $[OH]_n \rightleftharpoons [OH...π]$. Вполне возможно, что константа равновесия этого процесса зависит от таких свойств олигомера, как молекулярная масса и (или) число концевых гидроксильных групп, принадлежащих одной молекуле (одна или две).

Характеристики исследованных олигомеров

| Олигомер, № ¹ | \bar{M}_n (ГПХ) | \bar{M}_w/\bar{M}_n (ГПХ) | Число концевых групп OH | % OH, % |
|--------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|---------|
| 1 | 2500 | 1,04 | 2 | 1,23 |
| 2 | 1900 | 1,01 | 1 | 1,01 |
| 3 | 3400 | 1,07 | 2 | 0,96 |
| 4 | 4100 | 1,11 | 2 | 0,74 |
| 5 | 5200 | 1,05 | 1 | 0,38 |
| 6 | 11 400 | 1,12 | 2 | 0,30 |

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии проведено исследование зависимости концентрации автоассоциированных и мономерных групп OH от названных выше свойств олигомеров, а также определена энталпия реакции $[OH]_2 \rightleftharpoons 2[OH...π]$. Молекулярные характеристики исследованных олигомеров приведены в таблице.

На приборе UR-20 в области 3200–3800 см⁻¹ были сняты спектры ГОБД без растворителя. В кювете сравнения находился ОБД (олигобутадиен, не содержащий групп OH). Толщину кювет варьировали от 0,16 до 0,01 см. Необходимую температуру с точностью ±0,5 К поддерживали посредством прохождения через рубашку кюветы воды из термостата.

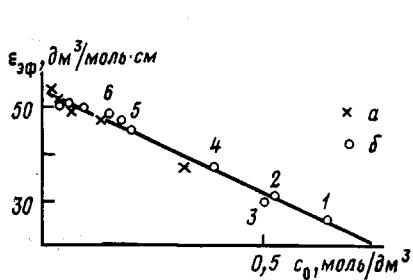


Рис. 1

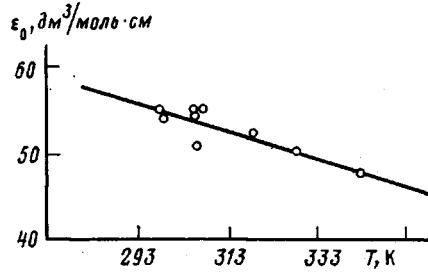


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость кажущегося мольного коэффициента экстинкции групп OH $\epsilon_{\text{эфф}}$ от концентрации групп OH в ГОБД и в смесях ГОБД с ОБД. Цифры соответствуют номеру олигомера в таблице. а, б — смеси ГОБД-1 и ГОБД-2 с ОБД соответственно
Рис. 2. Зависимость мольного коэффициента экстинкции группы OH ϵ_0 от температуры

В исследованной области частот [1] наблюдали широкую полосу поглощения автоассоциированных групп OH и узкую полосу с $\nu_{\text{макс}} = 3587 \text{ см}^{-1}$ (299 К), обусловленную поглощением групп OH в комплексе [OH...π]. По интенсивности в максимуме этой полосы можно определить концентрацию таких групп OH по формуле

$$c_m = (1/\epsilon_0 \cdot l) \cdot \lg (I_0/I_{\text{макс}}), \quad (1)$$

где ϵ_0 — коэффициент мольной экстинкции группы OH в комплексе [OH...π], l — толщина кюветы, а затем рассчитать и концентрацию автоассоциированных групп OH.

$$c_{ac} = c_0 - c_m, \quad (2)$$

где c_0 — полная концентрация групп OH в олигомере (г-экв/дм³). (При расчете этой величины использованы данные по плотностям ГОБД [2].)

ϵ_0 обычно находят путем экстраполяции зависимости кажущегося коэффициента мольной экстинкции $\epsilon_{\text{эфф}}$ от c_0 к $c_0=0$.

$$\epsilon_{\text{эфф}} = (1/c_0 \cdot l) \lg (I_0/I_{\text{макс}}) \quad (1')$$

$$\epsilon_{\text{эфф}} = \epsilon_0 (c_m/c_0) \quad (3)$$

При разбавлении $c_m \rightarrow c_0$ и $\epsilon_{\text{эфф}} \rightarrow \epsilon_0$. Такое представление справедливо лишь в том случае, когда при разбавлении все автоассоциированные группы OH переходят в мономерную форму. При наличии внутримолекулярной водородной связи между группами OH, вполне возможной в α, ω-ГОБД, разбавление не приведет к полной их диссоциации и найденное значение ϵ_0 будет меньше истинного, полученного для α-ГОБД. Однако, как видно на рис. 1, точки, относящиеся и к моно- и к бифункциональному олигомеру, лежат на одной прямой и $\epsilon_0 = 53,7 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$ (306 К) у них одинаков. Эти точки были получены путем разбавления ГОБД 1 и 2 (табл. 1) бифункциональным ОБД. На этой же прямой лежат и $\epsilon_{\text{эфф}}$ для других олигомеров, отличающихся не только числом концевых групп OH, но и молекулярной массой.

Согласно рис. 1, для исследованных ГОБД можно записать

$$\epsilon_{\text{эфф}} = \epsilon_0 - ac_0 \quad (4)$$

Из уравнений (2)–(4) и рис. 1 получаем

$$c_{ac} = (a/\epsilon_0) c_0^2 = (0,8 \pm 0,08) c_0^2 \quad (5)$$

Таким образом, проведенное исследование показало, что при данной температуре концентрация автоассоциированных групп в ГОБД не зависит ни от ММ, ни от функциональности олигомера, а определяется лишь общей концентрацией групп ОН.

На рис. 2 представлена зависимость $\epsilon_0 - T$. Эта зависимость снята при $c_0 = 0,018$ г-экв/дм³, так как, согласно рис. 1, при $c_0 \approx 0,02$ г-экв/дм³ $\epsilon_{\text{аф}} = \epsilon_0$ в пределах ошибки опыта. Интерполированные значения ϵ_0 были исполь-

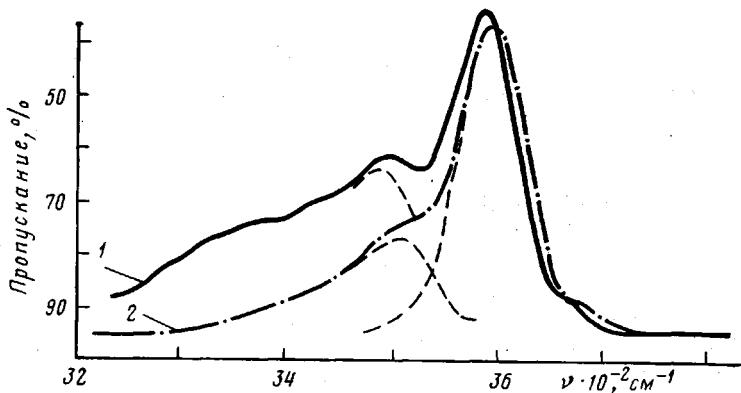


Рис. 3. ИК-спектр ГОБД при 299 (1) и 338 К (2)

зованы для расчета констант равновесия реакции диссоциации автоассоциированных групп ОН.

Эту реакцию изучали на системе (α -ГОБД-2+ОБД) с $c_0 = 0,33$ вес. % в интервале температур 299–338 К. На спектре, приведенном на рис. 3, видно, что в данной системе при 299 К автоассоциированные группы ОН присутствуют в основном в виде димеров с $\nu_{\text{макс}} = 3490$ см⁻¹.

С повышением температуры $\nu_{\text{макс}}$ обеих полос смещаются в сторону более высоких частот, причем для мономерной группы ОН $\Delta\nu/\Delta T = -0,25$ см⁻¹/град, а для димера $\Delta\nu/\Delta T = 0,50$ см⁻¹/град. Такое смещение наблюдали для групп ОН алифатических спиртов в CCl₄ [3]. Однако в нашем случае температурный коэффициент мономерной группы ОН в 4 раза больше, чем, например, для этанола (0,06 см⁻¹/град). Очевидно, это связано с тем, что группа ОН в ГОБД входит в состав комплекса [ОН...π]. Значения $\Delta\nu/\Delta T$ димера в ГОБД и этаноле (0,30 см⁻¹/град) близки.

Как видно из рис. 3, повышение температуры приводит к диссоциации димеров и переходу групп ОН в комплексы [ОН...π]. Следовательно, можно записать $[\text{ОН}]_2 \rightleftharpoons 2[\text{ОН...π}]$ и $k_p = c_m^2 / 0,5 \cdot c_{ac}$.

Ниже приведены значения констант равновесия k_p этой реакции при $c_0 = 0,33$ вес. %.

| $T, \text{ К}$ | 299 | 308 | 318 | 328 | 338 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| $k_p, \text{ дм}^3/\text{моль}$ | 0,89 | 1,02 | 1,33 | 1,42 | 1,52 |

По наклону прямой, выражающей зависимость $\ln k_p$ от $1/T$ найдена $\Delta H_p = 12 \pm 0,8$ кДж/моль. Эта величина представляет собой разность между энергией диссоциации водородной связи ΔH и энергией ОН...π взаимодействия $\Delta H_{\text{ОН...π}}$. Приняв $\Delta H = 23$ кДж/моль (энергия диссоциации водородной связи в алифатических спиртах), можно оценить $\Delta H_{\text{ОН...π}}$ в 11 кДж/моль. Эта величина лежит в пределах 6,3–12,6 кДж/моль для низкомолекулярных соединений [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Агоян Е. Г., Багури С. М., Лодыгина В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 7.
2. Агоян Е. Г., Лебедева А. В., Черный Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 54.
3. Liddel U., Becker E. D. Spectrochim. acta, 1957, v. 10, № 1, p. 70.
4. Murakami S., Fujishiro R. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, № 8, p. 1784.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.XI.1980

УДК 541(64+15):547(39+538.141)

РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ ПРИ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ ДОЗЫ

Кабанов В. Я., Алиев Р. Э., Часовников И. А.

В настоящее время в радиационно-химической технологии широкое распространение получили ускорители электронов, поэтому исследование процессов в условиях высокой мощности дозы является актуальным.

Ранее [1, 2] нами было установлено, что при проведении радиационной прививки мономеров вклад ионного процесса возрастает с увеличением мощности дозы. Следует отметить, что в вышеупомянутых работах использовали невысокие мощности доз (до 0,25 Гр/с), а мономеры и всю систему, в которой проводили прививку, тщательно обезвоживали, поскольку вода эффективно ингибирует радиационную ионную полимеризацию. В связи с этим представляет интерес исследование радиационной прививочной полимеризации при высоких мощностях доз, когда в модифицируемом материале резко возрастает концентрация инициирующих прививку центров ионной природы, поскольку в этом случае можно ожидать, что доля ионного процесса будет существенной даже при обычном содержании воды в системе.

Для изучения прививки при высоких мощностях доз целесообразно использовать метод сополимеризации, который позволяет получить необходимую информацию о механизме процесса [3–5].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование радиационной прививочной сополимеризации стирола с акрилонитрилом при значительно различающихся мощностях доз излучения. Выбор указанной системы обусловлен тем, что сополимеризацию этих мономеров с использованием инициаторов различной природы уже изучали ранее.

Смесь мономеров прививали на пленки ПЭ низкой плотности (ПЭНП) толщиной 70 мкм путем облучения последних в среде жидких мономеров или их растворов в хлористом метилене и в гексаметилфосфортиамиде (ГМФА) при условии предварительного тщательного обезгаживания облучаемой системы до остаточного давления порядка 10^{-3} Па. Выбор этих растворителей обусловлен их существенно различной нуклео- и электрофильтруемостью, характеризуемой определенными значениями донорного (DN) и акцепторного (AN) чисел (для ГМФА DN=38,8; AN=10,6), а в случае хлористого метилена AN=20,4 [6]. Мономеры и растворители брали из одной и той же партии реактива и непосредственно перед употреблением подвергали очистке путем перегонки, а затем выдерживали над прокаленным силикагелем. Концентрация смеси стирола с акрилонитрилом в каждом из растворителей составляла 0,4 мол. доли.

Прививочную сополимеризацию проводили при мощностях доз $8 \cdot 10^{-2}$ Гр/с (γ -облучение) и порядка 10^3 Гр/с (ускоренные электроны с $E=1$ МэВ). Мощность поглощенной дозы при γ -облучении определяли с помощью ферросульфатного дозиметра, а при облучении ускоренными электронами – с помощью бихроматного и пленочного дозиметров.

Прививочную сополимеризацию при мощности дозы $8 \cdot 10^{-2}$ Гр/с проводили в стеклянных ампулах, а для проведения прививки с использованием ускорителя была изготовлена специальная стальная ячейка, внутри которой помещена алюминиевая кювета диаметром 40 мм для пленки, мономеров и растворителей. Слой жидкости