

- лярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.—Л.: Химия, 1964.
3. Елисеева В. И. В кн.: Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980, с. 91.
 4. Коротков А. А., Шибаев Л. А., Пырков Л. М., Алдошин В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед., 1959, № 3, т. 1, с. 443.
 5. Хавкина Б. Д., Сухарева Л. А. Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 2, с. 400.
 6. Цветков В. Н., Любина С. Я., Болевский К. Л. В кн.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 26.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
31.V.1982

УДК 541.64 : 547 (292+538.148)

ВЛИЯНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

*Южакова О. А., Фурман В. М., Герасимов Г. Н.,
Абкин А. Д.*

В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что растворители, а также некоторые добавки могут оказывать существенное влияние на скорость радикальных процессов. Однако имеющихся данных далеко не достаточно для полного понимания природы такого влияния, и, безусловно, большой интерес представляют дальнейшие исследования в этой области.

В данной работе мы приводим результаты исследования радикальной полимеризации стирола с небольшими добавками уксусной кислоты, а также рассматриваем возможные причины изменения кинетики процесса в присутствии таких добавок. Объясняя наблюдаемые эффекты, мы приходим к выводу о том, что неспаренные электроны растущего радикала участвуют в образовании комплексов за счет водородной связи, а комплексно-связанные радикалы имеют пониженную реакционную способность.

Полимеризацию стирола проводили в массе при 20° под действием света в присутствии ДАК. Уксусную кислоту (т. пл. 16,6°) добавляли к мономеру в количестве 12 об. %. Очистку стирола проводили, как в работе [1]. Скорость полимеризации определяли дилатометрически. Методика эксперимента приведена в работе [2].

Полимеризация протекает с постоянной начальной скоростью v_0 , при этом соблюдается зависимость

$$v_0 = k c_m c_i^{1/2},$$

где c_m — концентрация мономера, а c_i — концентрация инициатора ДАК. Константы скорости роста k_p и обрыва k_o были найдены из соотношений k_p/k_o и $k_p/k_o^{1/2}$. Величина $k_p/k_o^{1/2}$ определена из уравнения $k_p/k_o^{1/2} = v_0/v_i^{1/2} c_m$, где v_i — скорость инициирования. Для нахождения v_i использован метод ингибирования, при этом в качестве ингибитора был взят стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-N-оксил, k_p/k_o определяли из данных о времени жизни растущего радикала, найденного в свою очередь с помощью методики врачающегося сектора.

Далее приведен перечень величин $k_p/k_o \cdot 10^6$, $k_p/k \cdot 10^3$, k_p и $k_o \cdot 10^{-5}$: $1,93 \pm 0,19$; $5,01 \pm 0,3$; $12,9 \pm 1,7$; $67,0 \pm 0,9$ (получены при полимеризации стирола) и $10,0 \pm 0,05$; $4,24 \pm 0,07$; $1,8 \pm 0,1$; $1,8 \pm 0,1$ (при полимеризации стирола с добавкой 12 об. % уксусной кислоты). Лит. данные [3]: $k_p/k_o = 1,88 \cdot 10^{-6}$, $k_p/k_o^{1/2} = 8,1 \cdot 10^{-3}$.

Как видно из этих данных, k_p в присутствии 12 об. % уксусной кис-

лоты уменьшается по сравнению с k_p для системы стирол — ДАК в ~7 раз, k_o — в ~40 раз. Такого сильного влияния на полимеризацию стирола не оказывает ни один из исследованных ранее растворителей. В качестве таких растворителей были использованы насыщенные углеводороды [4], спирты [5], ацетон [6], этилацетат [7] и другие эфиры органических кислот [3]. Все они являются «плохими» растворителями (осадителями) и в той или иной мере вызывают уменьшение размеров клубков макрорадикалов по сравнению с размерами их в растворе мономера, что в свою очередь приводит к некоторому небольшому изменению k_o полимерных цепей [7]. Незначительно меняется и константа скорости роста в присутствии малых добавок указанных растворителей.

Уксусная кислота также является «плохим» растворителем для ПС. Добавление к раствору ПС в стироле 12 об.% ее вызывает уменьшение характеристической вязкости раствора на 14,7%. Следовательно, объем растущего радикала в присутствии кислоты уменьшается, что должно было бы привести, согласно литературным данным, к небольшому уменьшению k_o , если бы кислота играла роль только «плохого» растворителя [7]. Мы же наблюдаем значительное уменьшение k_o , а также заметное уменьшение k_p . Это говорит о том, что есть другой (играющий определяющую роль) механизм влияния кислоты на полимеризацию стирола. Природа такого влияния — скорее всего комплексообразование.

Уксусная кислота при образовании комплексов может выступать и как донор и как акцептор электронов. Однако учитывая, что основность этой кислоты меньше, чем других исследованных сложных эфиров [3, 7], эффект от образования комплекса, в котором кислота выступает в качестве электронодонора, должен быть мал. Наблюдаемое нами существенное изменение k_p и k_o должно быть результатом понижения активности растущего радикала при образовании более сильного комплекса, а именно комплекса за счет водородной связи. При этом комплекс радикала должен быть более сильным, чем комплекс самого стирола или полимера с кислотой. Иначе при малой концентрации макрорадикалов, а также мономерной формы уксусной кислоты в углеводородных растворителях концентрация комплексно-связанного макрорадикала была бы ничтожна, и трудно представить, что образование его может сильно влиять на ход радикальной полимеризации стирола. Другими словами, в образовании комплекса за счет водородной связи между радикалом и кислотой должен принимать участие атом углерода с неспаренным электроном, донорная способность которого выше по сравнению с π-системой стирола. Это и естественно, если учесть, что, с одной стороны, неспаренный электрон находится на более высоком энергетическом уровне по сравнению с другими электронами радикала, а с другой — степень локализации его на реакционном центре в стирольном радикале довольно высока (свыше 50% [8]). В результате связывания реакционных радикалов в комплексы определяющей стадией обрыва цепей становится взаимодействие этих радикалов, т. е. обрыв протекает в кинетической области.

Теперь вернемся к литературным данным относительно полимеризации стирола в присутствии спиртов [5]. Добавление бутанола, пропанола, этанола и метанола к стиролу приводит к закономерному уменьшению k_p , соответствующему увеличению кислотности спиртов. Данные по втор-бутанолу выходят из названного ряда, возможно, из-за меньшей самоассоциации этого спирта. На величину k_o в присутствии спиртов должны влиять в противоположных направлениях два, вероятно, равнозначных фактора: уменьшение объема макрорадикалов в присутствии «плохого» растворителя и комплексообразование. Поэтому константа обрыва меняется мало. Таким образом, кинетические данные работы [5] также свидетельствуют в пользу сделанного нами вывода о том, что радикал стирола может образовывать комплексы за счет водородной связи.

Такой вывод представляется важным, поскольку в литературе нет до-

казательств участия неспаренного электрона радикалов в образовании водородной связи. Дело в том, что исследование таких комплексов весьма затруднительно из-за нестабильности и чрезвычайно низких концентраций активных радикалов в растворе. Переход же к моделям — стабильным радикалам именно при изучении комплексов за счет водородной связи оказывается неудачным. И пример тому — наша попытка «увидеть» такой комплекс стабильного радикала 2-фенил-1,3-бис-бифенилаллила (I). Ранее было показано, что этот радикал в отличие от соответствующего ему насыщенного углеводорода 2-фенил-1,3-бис-бифенилепропилена (II) образует комплексы с переносом заряда с сильными акцепторами электронов [9]. Можно было надеяться, что радикал I проявит и большую (по сравнению с радикалом II) донорную способность при образовании водородной связи.

Нами был применен высокочувствительный метод идентификации комплексов с Н-связью — метод ИК-спектроскопии [10]. В качестве протонодонора был взят трифторметанол (ТФЭ), который является сильной Н-кислотой и может быть использован для характеристики комплексов различной силы с основаниями [11]. Как показали опыты, при добавлении к раствору ТФЭ в CCl_4 как углеводорода II, так и радикала I в ИК-спектре спирта появляется малоинтенсивная полоса одной и той же частоты ($\nu_{\text{ОН}}=3580 \text{ см}^{-1}$), соответствующая Н-комплексу. Следовательно, сила Н-комплексов ТФЭ с соединениями I и II одинакова, что говорит об отсутствии увеличения основных свойств радикала I по сравнению с углеводородом II.

Неудачной была и попытка обнаружить вклад от участия неспаренных электронов в образовании водородной связи I методом ПМР. Химический сдвиг гидроксильного протона уксусной кислоты при добавлении ее к разбавленному раствору радикала I в инертном растворителе был таким же, как и в присутствии углеводорода II. Более того, химический сдвиг δ гидроксильного протона метанола в растворе I оказался в более сильном поле, чем в растворе с II. Это может быть связано с тем, что центры максимальной электронной плотности I и II, а следовательно, и структуры их комплексов неодинаковы. Различным будет и влияние на химический сдвиг водорода, образующего Н-связь, π-токов ароматических ядер. Последний эффект и определяет величину δ водорода, комплексно-связанного с соединениями I и II. Поэтому результаты работы [12], в которой было найдено, что δ гидроксильного протона некоторых кислот в присутствии радикала I находится в более слабом поле, чем в присутствии углеводорода II, по-видимому, нельзя использовать как доказательство большей способности к образованию Н-связи I по сравнению с углеводородом II. Результаты исследования комплексов I и II свидетельствуют о том, что сильная делокализация неспаренного электрона делает его неспособным к заметному участию в образовании водородной связи.

Итак, в заключение можно сказать, что, судя по нашим кинетическим данным, неспаренный электрон органических радикалов обладает способностью к образованию водородной связи, однако эта способность может резко уменьшаться с увеличением степени делокализации неспаренного электрона в сопряженной системе свободного радикала.

Авторы выражают благодарность А. В. Иогансену за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonta J. M., Gallo B. M., Russo S. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1973, v. 69, № 2, p. 328.
2. Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Розанова Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 5, с. 754.
3. Burnett G. M., Cameron G., Joiner Sh. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1973, v. 69, № 2, p. 322.
4. Cameron G., Cameron J. Polymer, 1973, v. 14, № 1, p. 107.

5. Barton J., Capek J., Juranicova V., Mlinarova M. Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 6, S. 1289.
6. Russo S. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 8, p. 1385.
7. Mahabad H. K., Rudin A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 6, p. 1801.
8. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972, с. 222.
9. Кузнецов А. А., Новиков С. Н., Южакова О. А., Праведников А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 11, с. 2615.
10. Пиментен Дж., Мак Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 65, 168.
11. Иогансен А. В., Куркчи Г. А., Фурман В. М., Глазунов В. П., Одноков С. Е. Ж. прикл. спектроскопии, 1980, т. 33, № 3, с. 460.
12. Morishita J., Toyode K., Josikawa K., Jomegawa T. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 26, p. 8627.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
2.VI.1982

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ СЕТЧАТОМ АМОРФНОМ ПОЛИМЕРЕ

*Старцев О. В., Перепечко И. И., Старцева Л. Т.,
Машинская Г. П.*

Известно, что макроскопическим проявлением пластификации является снижение температуры стеклования T_c при увеличении концентрации пластификатора в полимере. Изучая динамические вязкоупругие свойства сетчатого полимера на основе циклоалифатической смолы ЭД-20, модифицированной продуктом ДЭГ-1 и отверженной триэтаноламинититанатом, мы установили, что положение T_c , наблюдаемое по изменению температурного коэффициента скорости звука [1], необычным образом зависит от концентрации пластификатора, в качестве которого использовали дистиллированную воду.

Исследовали сетчатый полимер, отверженный по ступенчатому режиму: 363 К – 1 ч, 383 К – 1 ч и 433 К – 3 ч. Полученные образцы полимера в виде полосок размером 100×10×1,5 мм предварительно высушивали в вакуумном шкафу (давление 13 Па) при комнатной температуре до постоянного веса. Затем их насыщали влагой в дистиллированной воде или над растворами солей при 293±2 К, причем для испытаний брали образцы после выдержки в указанных условиях в течение 120–140 сут. В результате был получен набор образцов с содержанием воды от 0 до 5,76 вес. %.

Зависимость T_c , определенной по изменению температурного коэффициента низкочастотной скорости сдвиговых волн $\left| \frac{\Delta c_i}{\Delta T} \right|$ [1], от концен-

трации пластификатора w показана на рис. 1. Приведенная зависимость $\ln T_c = f(w)$ содержит две характерные точки, одна из которых соответствует концентрации пластификатора $w_1 = 1,5–2\%$, вторая – $w_2 = 4,5–5\%$. Можно предположить, что сложный характер зависимости $\ln T_c = f(w)$ обусловлен тем, что наличие пластификатора (в данном случае воды) приводит к двум эффектам.

Прежде всего пластификатор уменьшает эффективность межмолекулярного взаимодействия в высокозластическом состоянии, что снижает