

чина меньше энергии активации α -перехода в ПДМС. Но этот расчет, принимая во внимание данные, приведенные в работе [11], можно считать лишь ориентировочным.

Таким образом, с помощью различных методов показано, что, в отличие от общепринятого мнения, величина температуры стеклования фазы, образованной в БСП гибкими блоками, может быть ниже соответствующей температуры для гомополимера. Высказано предположение, что наблюдаемое понижение температуры стеклования обусловлено изменением характера упаковки блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рамш А. С., Сидорович Е. А., Коршак В. В., Долгоплоск С. Е., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Марей А. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 2, с. 361.
2. Kraus G., Childers C. W., Graver J. T. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 8, p. 1581.
3. Kambour R. P. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 8, p. 573.
4. Noshay A., Matzner M., Karoly G., Stampf G. B. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 2, p. 619.
5. Левин В. Ю., Макарова Л. И., Мисина В. П., Жданов А. А. В кн.: Тез. докл. V Всес. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Рига: Ин-т механики полимеров АН Латв. ССР, 1981, с. 29.
6. Ward T. C., Sheehy D. P., Riffle J. S., McGrath J. E. Macromolecules, 1981, v. 14, № 6, p. 1791.
7. Schneider H., Schmiedel H. Physica, Letters. A, 1969, v. 30, № 1, p. 298.
8. Beatty C. L., Karasz F. E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 5, p. 971.
9. Griffith J. H., Ranby B. G. J. Polymer Sci., 1960, v. 44, № 144, p. 369.
10. Мартиролосов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 896.
11. Donth E., Schenk W., Ebert A. Acta Polymerica, 1979, B. 30, N. 9, S. 540.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
29.IX.1982

УДК 541(127+64)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ДЕСТРУКЦИИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ N-ОКИСЕЙ

Некрасов А. В., Пучкова Н. Г.

Ранее [1–3] изучены синтез, физико-химические и биологические свойства гетероцепных полимерных N-окисей. При создании физиологических активных полимерных систем всегда возникает проблема их биосовместности и выведение из организма. Известно, что карбоцепные высокомолекулярные соединения не деструктируют, не выводятся из организма, что ограничивает возможности их использования. Эта проблема может быть решена путем синтеза полимерных N-окисей на основе гетероцепных

полиаминов. Введение в основную цепь макромолекулы связи $-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\overset{\text{||}}{\text{N}}-\overset{\text{||}}{\text{O}}$

должно способствовать деструкции полимера на низкомолекулярные соединения и выведению их из организма. В данной работе впервые исследована кинетика и механизм термодеструкции гетероцепных полимерных N-окисей в модельных условиях (физиологический раствор, 37°, pH 7,4). Целесообразность такого исследования связана как с направленным практическим использованием полимерных N-окисей в медицине, так и с чисто научным интересом.

Сведений по исследованию кинетики деструкции полимерных N-окисей в литературе нет. Кинетика термического разложения низкомолеку-

лярных N-окисей изучена довольно подробно [4]. Установлено, что термическое разложение N-окисей протекает посредством перегрузки Мейзенгеймера. Однако по поводу механизма этого процесса (ионный, радикальный) в настоящее время нет единого мнения.

Изучение кинетики и механизма термодеструкции гетероцепенных полимерных N-окисей проведено на примере N-окисей поли-1,2-этиленпиперидина (NO-I) и поли-1,4-этиленпиперазина (NO-II). Исходные полiamины

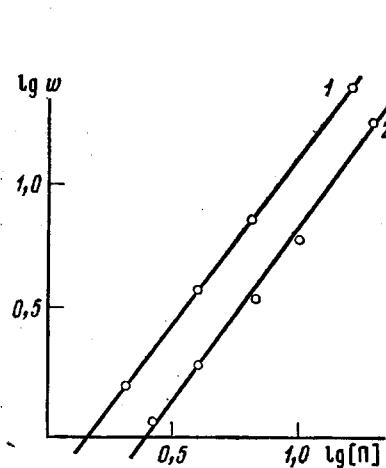


Рис. 1

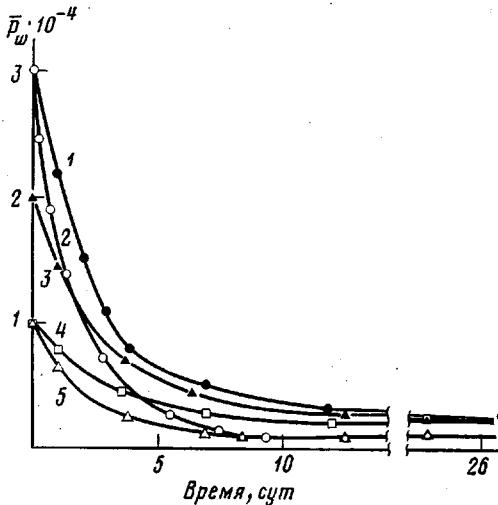


Рис. 3

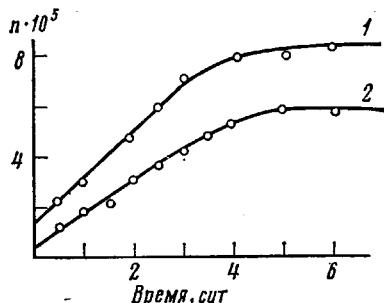


Рис. 2

получали катионной полимеризацией бициклических аминов — азабицикло(4,2,0)октана и диазабицикло(2,2,2)октана, используя в качестве катализаторов четвертичные аммониевые соли мономеров [5]. Синтез полимерных N-окисей осуществляли по ранее описанному методу [1].

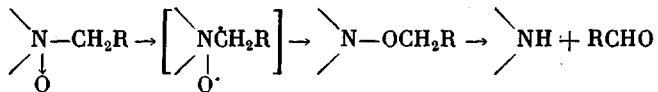
Кинетику деструкции изучали спектрофотометрическим и вискозиметрическим методами. Предварительными опытами было показано отсутствие влияния света и кислорода воздуха на кинетику процесса. Введение в систему радикальных инициаторов или ингибиторов резко изменяло скорость деструкции, ионные инициаторы не оказывали влияния на скорость термодеструкции полимерных N-окисей. Это свидетельствует о радикальном механизме деструкции.

Исследование кинетики деструкции проводили на образцах полимерных N-окисей, различающихся ММ (10–30 000), степенью окисления (20–70%) и ММР. Исходное ММР NO-I близко к монодисперсному ($\bar{P}_w/\bar{P}_n \approx 1$), а ММР NO-II наиболее вероятно ($\bar{P}_w/\bar{P}_n = 2$).

На рис. 1 представлена в билогарифмических координатах зависимость начальных скоростей деструкции w (моль/л·ч), измеренных спектрофото-

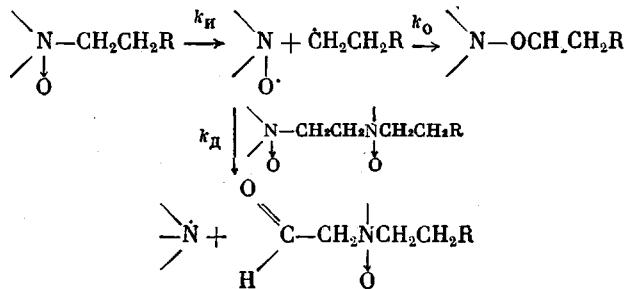
метрически по изменению концентрации NO-групп (полоса 960 см⁻¹), от исходной концентрации полимера. Измерение начальных скоростей термодеструкции полимеров позволило определить порядок по концентрации полимера как в присутствии радикальных инициаторов, так и без инициатора. Оказалось, что порядок по полимеру равен 3/2 при неинициированном термораспаде и 1 при инициированной деструкции. В последнем случае порядок по инициатору, как и следовало ожидать, равен 0,5.

Терморазложение низкомолекулярных N-окисей протекает по механизму перегруппировки Мейзенгеймера [4]



Скорость деструкции $w_d = k_d [\text{NO}]$, где k_d — константа скорости деструкции; $[\text{NO}]$ — концентрация N-окисных групп.

Термодеструкция поли-N-окисей может быть представлена схемой



Согласно этой схеме, скорость деструкции может быть выражена следующим образом:

$$w_d = k_d [\text{R}^\cdot] [\text{NO}]$$

$$\frac{dR}{dt} = k_{i'} [\text{I}] + k_{i''} [\text{NO}] - k_o [\text{R}^\cdot]^2$$

$$[\text{R}^\cdot] = \sqrt{\frac{k_{i'} [\text{I}] + k_{i''} [\text{NO}]}{k_o}}$$

$$w_d = k_d \sqrt{\frac{k_{i'} [\text{I}] + k_{i''} [\text{NO}]}{k_o}} [\text{NO}],$$

где $k_{i'}$, $k_{i''}$, k_o — константы скорости инициирования, самоинициирования и обрыва; $[\text{I}]$ — концентрация инициатора. При инициированной деструкции

$$w_d = k_d \sqrt{\frac{k_{i'} [\text{I}]}{k_o}} [\text{NO}]$$

При термической деструкции

$$w_d \approx k_d \sqrt{\frac{k_{i''}}{k_o}} [\text{NO}]^{\frac{1}{2}}$$

Таким образом, кинетические данные свидетельствуют о цепном радикальном механизме деструкции: в отсутствие инициатора наблюдается порядок 1,5 по полимеру; в случае инициированной деструкции порядки по полимеру и инициатору равны 1 и 0,5 соответственно.

Падение концентрации NO-групп во времени происходит по закону

$$d[\text{NO}]/dt = -k_d [\text{NO}]^{\frac{1}{2}}$$

Разделяя переменные и интегрируя это выражение от $[NO]_0$ до $[NO]$ получим

$$\frac{2}{\sqrt{[NO]}} - \frac{2}{\sqrt{[NO_0]}} = k_d t$$

Константа скорости деструкции, определенная по изменению концентрации NO-групп спектрофотометрическим методом, равна $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с}$. Этот метод корректен лишь в том случае, если каждому разрыву цепи соответствует исчезновение N-окисной группы, что требует дополнительных доказательств. С этой целью рассмотрим изменение числа цепей Δn во времени с помощью другого кинетического метода — вискозиметрического.

Представим последнее уравнение в виде

$$\frac{\sqrt{[NO_0]} - 1}{\sqrt{[NO]}} = \frac{k_d \sqrt{[NO_0] t}}{2}$$

Текущая концентрация N-окисных групп равна

$$[NO] = [NO_0] - \Delta n = [NO_0] - 2[\Pi] \left(\frac{1}{\bar{P}_w} - \frac{1}{\bar{P}_{w_0}} \right),$$

где $[\Pi]$ — концентрация полимера.

Для простоты использовали образцы полимерных N-окисей с исходным ММР $\bar{P}_w/\bar{P}_n=2$, которое не менялось в ходе деструкции. Последнее выражение можно записать следующим образом:

$$\frac{[NO]}{[NO_0]} = 1 - \frac{2}{\alpha} \left(\frac{1}{\bar{P}_w} - \frac{1}{\bar{P}_{w_0}} \right),$$

где $\alpha = \frac{[NO_0]}{[\Pi]}$ — степень окисления полимера. Следовательно,

$$\sqrt{\frac{\frac{1}{1 - \frac{2}{\alpha} \left(\frac{1}{\bar{P}_w} - \frac{1}{\bar{P}_{w_0}} \right)}} - 1} = \frac{k_d \sqrt{[NO_0] t}}{2}$$

При $\bar{P}_w \ll \bar{P}_{w_0}$

$$\left(1 - \frac{2}{\alpha \bar{P}_w} \right)^{-1/2} - 1 \approx \frac{1}{\alpha \bar{P}_w} = \frac{k_d \sqrt{[NO_0] t}}{2}$$

$$\frac{1}{\bar{P}_w} - \frac{1}{\bar{P}_{w_0}} = k_d \sqrt{[NO_0]} \alpha t$$

и изменение числа цепей во времени имеет вид

$$\frac{[\Pi]}{\bar{P}_w} - \frac{[\Pi]}{\bar{P}_{w_0}} = \Delta n = \frac{k_d [NO]^{1/2} t}{2} = \frac{k_d ([\Pi] \alpha)^{1/2} t}{2}$$

Как видно из рис. 2, зависимость изменения числа цепей во времени согласуется с предлагаемым механизмом термодеструкции полимерных N-окисей. Константа скорости деструкции, определенная вискозиметрическим методом, составляет $2,4 - 10^{-5} \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с}$ и удовлетворительно совпадает с константой скорости, измеренной спектрофотометрически. Эти данные подтверждают предложенный механизм и свидетельствуют о статистическом распределении N-окисных групп по цепи. Об этом свидетельствует также и то, что ММ продуктов деструкции не зависит от исходной ММ полимера, но зависит от его степени окисления (рис. 3). Не противоречат предлагаемому механизму и величины энергии активации деструк-

ции полимерных N-окисей (21 ± 1 ккал/моль). Скорость самоинициирования термодеструкции, измеренная методом ингибирирования, равна $7,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с, константа инициирования составляет $1,82 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹.

Следует отметить, что при проведении деструкции до глубоких степеней превращения наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости n от времени (рис. 2). На кинетических кривых зависимости изменения ММ во времени (рис. 3) наблюдается «запределивание», и ММ продуктов деструкции заметно превышает ожидаемую величину. Различие расчетных и экспериментальных величин может быть связано с блочной микроструктурой цепи сополимера; с протеканием конкурентных реакций деструкции по NO-группам и восстановлением последних до третичного азота; с продуктами деструкции, обладающими свойствами ингибиторов цепных радикальных реакций.

Доказательства статистического распределения звеньев по цепи сополимера приведены выше. Роль конкурентных реакций может быть показана изучением продуктов деструкции. Независимость конечной ММ продуктов деструкции от метода проведения деструкции, по данным сравнительного изучения ММ продуктов самодеструкции и инициированной деструкции, свидетельствует о том, что восстановления NO-групп до третичного азота не происходит или же скорость этой реакции гораздо ниже скорости деструкции полимера.

Аналитическими методами было установлено, что продуктами деструкции являются олигомеры с $M=1000-2000$, содержащие в цепи NO и аминогруппы. Они устойчивы к термодеструкции и являются ингибиторами радикальных реакций. Об этом свидетельствует появление на кинетических кривых выраженного индукционного периода при добавлении в реакционную систему продуктов деструкции. Следовательно, относительно высокую ММ продуктов деструкции, по-видимому, можно объяснить образованием устойчивых к термодеструкции олигомерных производных N-окисей.

Продуктами деструкции являются олигомерные водорастворимые N-окиси, и не происходит восстановления N-групп в условиях эксперимента. Это важно не только с точки зрения изучения продуктов деструкции, выяснения деталей механизма деструкции и строения полимерной цепи сополимера, но и продиктовано конкретной практической направленностью работы. Установленные кинетические закономерности позволяют предположить возможность протекания деструкции поли-N-окисей в условиях, реализующихся в живом организме, и выведения продуктов деструкции, что было подтверждено с помощью меченых по ¹⁴C полимерных N-окисей.

Методы синтеза поли-N-окисей NO-I и NO-II описаны в работе [1]. ММ и ММР полимеров определены методами седиментации на аналитической ультрацентрифуге «Spinco E», «Beckman» (США), осмометрии «Knauer» (ФРГ) и вискозиметрии. ММР определяли также методами осадительного фракционирования и ГПХ. Степень окисления определяли хромометрическим титрованием и спектрофотометрически (спектрофотометр UR-20 (ГДР), призма NaCl полоса 960 см⁻¹). Калибровочная кривая приведена в работе [2].

При изучении кинетики деструкции растворов полимерной N-окиси (растворитель – физиологический раствор) запаивали в ампулу, терmostатировали при 37°. Реакцию останавливали резким охлаждением и добавлением радикальных ингибиторов. Скорость деструкции контролировали спектрофотометрическим и вискозиметрическим методами. Анализировали изменение ММ и концентрации NO-групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пучкова Н. Г., Некрасов А. В., Разводовский Е. Ф., Эльцефон Б. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1281.
2. Некрасов А. В., Иванова А. С., Архипова О. Г., Пучкова Н. Г., Федорова В. И., Эльцефон Б. С. Хим.-фарм. ж., 1981, № 4, с. 21.

3. Некрасов А. В., Разводовский Е. Ф., Пучкова Н. Г., Эльцефон Б. С., Соколов В. В., Архипова О. Г., Иванова А. С., Арутюнов В. Д., Купина Л. М. А. С. 523908 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1976, № 29.
4. Meisenheimer J., Creesk H. Ber., 1919, v. 52, N 8, p. 1667.
5. Rasvodovskii E. F., Nekrasov A. V., Pushaeva L. M., Morozova I. S. Markevich M. A., Berlin Al. Al., Ponomarenko A. T., Enikolopyan N. S., J. Macromolec. Sci., A, 1974, v. 8, N 2, p. 241.

2-й Московский государственный
медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию
30.IX.1982

УДК 541.64:539.2

ВТОРИЧНЫЙ РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕФТАЛАТЕ В ОБЛАСТИ 310 К

*Синевич Е. А., Шибанов Ю. Д., Аулов В. А.,
Бакеев Н. Ф.*

Наряду со стеклованием в полимерах наблюдаются вторичные релаксационные переходы, которые могут располагаться выше или ниже температуры стеклования T_c . В застеклованных полимерах они как бы разделяют область стеклообразного состояния на ряд участков — подсостояний. Хотя существенных изменений в строении материала вблизи температуры вторичного релаксационного перехода T_p не происходит, подсостояния застекленной полимерной системы могут заметно различаться по своим физико-механическим свойствам. Резкие аномалии, обнаруженные [1] при изучении действия некоторых жидких сред на механические свойства аморфного ПЭТФ, позволили предположить [2], что в области 310 К в этом полимере существует вторичный релаксационный переход. Чтобы подтвердить это, были исследованы свойства ПЭТФ в интервале между комнатной температурой и T_c несколькими независимыми методами.

Использовали пленки прозрачного аморфного ПЭТФ толщиной от 50 до 600 мкм промышленного изготовления. Для механических испытаний образцы вырубали в виде двухсторонних лопаток с размером рабочей части 5×20 мм. Растижение на воздухе и в жидких средах проводили на динамометре «Инстрон» со скоростью 1,5 с^{-1} по методике [3]. Динамические механические свойства исследовали резонансным методом на установке ВЭЛ-4, возбуждая продольные колебания с частотами ~100 Гц. Относительная погрешность измерений не превышала 3%. Тангенс угла диэлектрических потерь определяли с помощью моста Е8-2 на частоте 1 кГц, зажимая пленку между плоскими электродами в терmostатируемой измерительной ячейке. Чтобы получить более надежный контакт, на поверхность некоторых образцов напыляли в вакууме тонкий слой серебра. Для исследования радиотермолюминесценции (РТЛ) невакуумированные образцы облучали при температуре жидкого азота на установке ^{60}Co (доза 1 Мрад). Облученные образцы разогревали со скоростью 0,25 град/с, регистрируя световое излучение с помощью фотоумножителя ФЭУ-79.

Известно, что в аморфном ПЭТФ основной релаксационный переход (стеклование) наблюдается в области 350–360 К. Кроме стеклования для аморфного ПЭТФ известен вторичный релаксационный переход, который дает размытый максимум на температурной зависимости тангенса угла механических и диэлектрических потерь в области 210 К [4, 5]. Аналогичный максимум получен и при исследовании теплопроводности ПЭТФ [6]. Детальное изучение релаксационных процессов в ПЭТФ с помощью крутильного маятника при частоте 1 Гц показало [7] множественный характер этого максимума: его удалось разделить на три пика с вер-