

$\leftarrow -1,02 \pm 0,02$; 2-фенилэтилдиметилсульфонийиодидов (VIII_a, б, г), $\rho_e = -1,70 \pm 0,03$, $\lg k_0 = -1,06 \pm 0,02$; 2-фенилэтилиодидов (IX_a, б, г), $\rho_e = 1,33 \pm 0,04$, $\lg k_0 = -1,53 \pm 0,02$; 2-фенилэтилбромидов (X_a—г), $\rho_e = 1,39 \pm 0,03$, $\lg k_0 = -2,27 \pm 0,02$; 2-фенилэтилтозилатов (XI_a, б, г), $\rho_e = 1,14 \pm 0,03$, $\lg k_0 = -3,47 \pm 0,04$ (рисунок, буквенным обозначениям соответствуют заместители Cl, H, CH₃ и OH, находящиеся в *пара*-положении).

Приведенные на рисунке зависимости показывают удовлетворительную $\lg k_e - e$ корреляцию для выбранных заместителей, кроме нитрогруппы. Последнее, видимо, связано с изменением механизма отщепления. Например, хорошо известно, что при образовании двойной связи, способной вступать в сопряжение с нитрогруппой, обычно реализуется механизм E1cB [15]. Большее значение ρ_e для сульфониевых производных, чем для галогенидов и тозилатов, по-нашему мнению, связано с пониженней склонностью к гетеролизу C— $\overset{+}{S}R_2$ -связи и наличием большого заряда на гетероатоме. Вследствие этого отрицательный индуктивный эффект далеко распространяется по цепи, и поэтому β -атом водорода проявляет кислотные свойства. Оба указанных фактора способствуют увеличению вклада механизма E1cB в бимолекулярное отщепление стиролов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сополимеризация/Сост. Хэм Д. М.: Химия, 1971, с. 77.
2. Вацулик П. Химия мономеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, т. 1, 738 с.
3. Богуславская Л. С., Яровых К. В., Синеоков А. П., Эглис В. С., Буловятова А. Б. Журн. орган. химии, 1972, т. 8, № 6, с. 1139.
4. Лихтеров В. Р., Эглис В. С. Химия гетероциклических соединений, 1985, № 10, с. 1316.
5. Laakso T. M., Unruh C. C. Industr. Engng Chem., 1958, v. 50, № 8, p. 1119.
6. Эглис В. С., Лихтеров В. Р., Холоденко Г. Э. А. с. 570596 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1977, № 32, с. 67.
7. Лихтеров В. Р., Эглис В. С. Журн. общ. химии, 1985, т. 55, № 8, с. 1730.
8. Губен-Вейль. Методы органической химии. 2-е изд. М.: Химия, 1967, т. 2, с. 671.
9. Otsu T., Yamada B., Ioneno H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, № 11, p. 3207.
10. Холоденко Г. Э., Лихтеров В. Р., Эглис В. С., Померанцева Э. Г., Чернов А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 851.
11. Unruh C. C., Laakso T. M. Industr. Engng Chem., 1958, v. 50, № 8, p. 1124.
12. Лихтеров В. Р., Эглис В. С. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 9, с. 664.
13. De Puy C. H., Froemsdorf D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 14, p. 3710.
14. Saunders W. H., Williams R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 14, p. 3712.
15. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 540.

Поступила в редакцию
20.I.1986

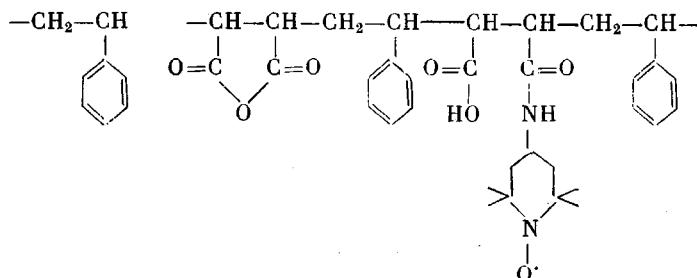
УДК 541.64:539.199:547.538.141

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ЛОКАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ЗВЕНЬЕВ В НИТРОКСИЛЬНЫХ ПОЛИРАДИКАЛАХ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Александрова Т. А., Вассерман А. М., Медведева Т. В.,
Шапиро А. М., Коршак Ю. В.

Синтез полимеров с большим содержанием спиновых меток проводится для решения различных задач. Во-первых, полирадикалы могут обладать новыми, необычными физико-химическими свойствами [1] и, во-вторых, спектры ЭПР таких полирадикалов содержат информацию о вращательной и трансляционной подвижности и локальной плотности звеньев макромолекулы [2].

С целью выяснения особенностей внутримолекулярной динамики и определения локальной плотности звеньев в настоящей работе синтезированы полирадикалы на основе сополимеров стирола с малеиновым ангидридом. Формула спин-меченого сополимера приведена ниже.



Методика синтеза чередующегося сополимера с эквимольным соотношением мономерных звеньев описана в работе [3]. ММ сополимера, равную $6 \cdot 10^4$, находили по характеристической вязкости растворов в ТГФ по формуле $[\eta] = 3,98 \cdot 10^{-4} M^{0,596}$ [4]. Методика получения спин-меченого сополимера приведена в работе (5); содержание

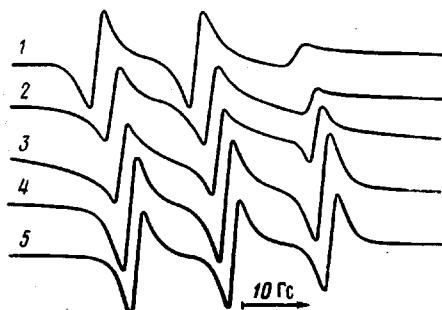
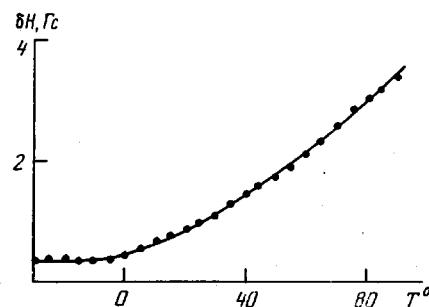


Рис. 1. Спектры ЭПР 1%-ных растворов спин-меченыых полимеров ПР-1 (1), ПР-2 (2), ПР-3 (3), ПР-4 (4) и ПР-5 (5) в ДМФА при 25°

Рис. 2. Температурная зависимость концентрационного уширения линий ЭПР



спиновых меток (от 0,1 до 80 мол.%) определяли по спектрам ЭПР разбавленных растворов сополимеров в ДМФА, сравнивая их с эталонами — растворами с известной концентрацией нитроксильного радикала в ДМФА. Спиновые метки (нитроксильные радикалы) до аминов восстанавливали $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в растворе в ДМФА в инертной атмосфере [6]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ERS-220.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР разбавленных растворов полирадикалов ПР-1 — ПР-5 (таблица) в ДМФА при 25°. В таблице приведены значения констант сверхтонкого взаимодействия a , ширины линии ЭПР ΔH и времени корреляции вращения спиновых меток τ (рассчитано по формулам для модели изотропного вращения [7]), а также характеристические вязкости растворов полирадикалов и исходного (немеченого) полимера.

Из данных таблицы следует, что при увеличении содержания спиновых меток в макромолекуле понижается характеристическая вязкость раствора сополимера; при этом уменьшаются величины a и τ , тогда как значение ΔH изменяется незначительно. Характеристическая вязкость растворов обычно понижается либо при уменьшении размеров макромолекулярного клубка, либо при изменении конформации цепи [8]. На примере сополимеров ПММА с большим числом антраценовых групп (люминесцентная метка) показано, что внутримолекулярная ассоциация боковых групп при их большом содержании на полимерной цепи приводит

Параметры спектров ЭПР и характеристические вязкости растворов полирадикалов в ДМФА при 25°

| Сополимер | Содержание звеньев сополимера на моль спиновых меток | $a \pm 0,1$, Гс | $\Delta H \pm 0,1$, Гс | τ , нс | $[\eta]$, дж/г |
|------------|--|------------------|-------------------------|-------------|-----------------|
| Немеченный | | | | | |
| ПР-1 | 375 | 15,8 | 2,6 | 1,77 | 0,40 |
| ПР-2 | 60 | 15,6 | 2,6 | 1,35 | 0,39 |
| ПР-3 | 15 | 15,3 | 2,6 | 0,26 | 0,29 |
| ПР-4 | 9 | 15,2 | 2,6 | 0,06 | 0,28 |
| ПР-5 | 1,3 | 15,2 | 2,4 | 0,05 | 0,27 |

к уменьшению размеров клубка [9]. Однако предположение о сжатии полимерного клубка при его модификации спиновыми метками противоречит тому экспериментальному факту, что ΔH почти не зависит от степени модификации. Действительно, для ПР-5, содержащего спиновые метки почти в каждой паре звеньев цепи, сжатие клубка привело бы к уширению линий ЭПР за счет внутримолекулярных дипольных и обменных взаимодействий спиновых меток, что не наблюдается, как следует из рис. 1 и таблицы.

Полученные результаты (незначительное изменение ширины линий спектра ЭПР и уменьшение характеристической вязкости раствора при увеличении содержания меток на полимерной цепи) вызвано, по-видимому, изменением конформации цепи — образованием более вытянутой, распрямленной конформации спин-меченого полимера по сравнению с немеченым.

Данный вывод подтверждается результатами определения трансляционной подвижности и локальной плотности звеньев макромолекулы. Для определения этих характеристик были получены температурные зависимости ширины линий спектров ЭПР сополимера ПР-5 с большим содержанием спиновых меток (одна метка на 1,3 пары звеньев сополимера) и ширины линий того же полимера, в котором большая часть меток восстановлена до амина (одна метка на ~300 пар мономерных звеньев цепи). Концентрационное уширение δH определяли как разность ширины линий спектров ЭПР раствора ПР-5 и раствора «восстановленного» ПР-5, т. е. полимеров, имеющих одну и ту же степень модификации. Температурная зависимость концентрационного уширения приведена на рис. 2.

При температурах ниже 0° уширение не зависит от температуры и определяется только диполь-дипольным внутримакромолекулярным взаимодействием спиновых меток в макромолекуле. При повышении температуры уширение возрастает за счет обменных внутримакромолекулярных взаимодействий, вклад которых растет с температурой из-за увеличения молекулярной подвижности и частоты столкновений спиновых меток внутри клубка.

Рассчитанная аналогично методике [2] по величине $\delta H_{\text{ши}}$ локальная плотность звеньев в ПР-5 равна 0,03 моль/л, что вдвое превышает среднюю концентрацию звеньев полимера в растворе и почти на порядок меньше локальной плотности звеньев в растворах спин-меченого поли-4-винилпиридина (0,2–0,3 моль/л [2]).

Коэффициент локальной трансляционной диффузии, рассчитанный по аналогии с работой [2], равен $5 \cdot 10^{-6}$ см²/с при 50°, что на порядок больше, чем для раствора поли-4-винилпиридина в этаноле при той же температуре ($6 \cdot 10^{-7}$ см²/с [2]). Маленькая локальная плотность звеньев, большая вращательная (таблица) и трансляционная подвижность спиновых меток объясняются, по-видимому, образованием более распрямленной, вытянутой конформации спин-меченого сополимера по сравнению с исходным, немеченым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пармон В. Н., Кокорин А. И., Жидомиров Г. М. Стабильные бирадикалы. М.: Наука, 1980, с. 227.
2. Вассерман А. М., Александрова Т. А., Кирш Ю. Э. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 275.
3. Торопцева А. М., Белогородская Л. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 311.
4. Chow C. D. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 6, p. 1619.
5. Кулаков А. В., Лихтенштейн Г. И., Розанцев Э. Г., Сускина В. И., Шапиро А. Б. Биофизика, 1972, т. 17, № 1, с. 42.
6. Kornblum N., Pinnick H. W. J. Organ. Chem., 1972, v. 37, № 12, p. 2050.
7. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. М., Лившиц В. А., Наземец Н. С. Атлас спектров ЭПР-спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977, с. 6.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968, с. 467.
9. Шелехов Н. С., Краковяк М. Г., Кленин С. И., Лашков Г. И., Козел С. П., Скорогодов С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1586.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

26.1.1986

Институт нефтехимического синтеза
чм. А. В. Топчиева АН СССР

УДК 541.64:539.3

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ ПО СТРУКТУРНЫМ НАПРАВЛЕНИЯМ У ОРИЕНТИРОВАННОГО НЕОДНОРОДНОГО ПОЛИМЕРА

Иванов Ю. М.

У ориентированного неоднородного полимера, моделируемого древесиной с ее сильно анизотропной целлюлозной компонентой и аморфной лигноуглеводной матрицей, обнаружено резкое снижение долговечности (наряду с обычным уменьшением прочностного показателя) при длительном растяжении перпендикулярно главной оси анизотропии по сравнению с действием одинакового по относительной величине напряжения параллельно этой оси. Наглядно иллюстрировать это явление можно графиком напряжение σ — логарифм долговечности $\lg t$, на котором приведены результаты испытаний древесины под действием различных напряжений, в том числе растягивающих параллельно главной оси анизотропии (вдоль волокон, рисунок, прямая I) и при растяжении перпендикулярно этой оси (поперек волокон, прямая II)¹. Если при σ_1 долговечность для напряжений вдоль волокон t равна, например, 15 годам ($\lg t=8,7$), то t поперек волокон составляет всего только 34 ч ($\lg t=5,1$), на ~3,5 порядка короче.

Таким образом, у ориентированного неоднородного полимера могут изменяться по структурным направлениям не только прочностные показатели, но и долговечность. Обнаруженная своеобразная анизотропия долговечности обусловлена, очевидно, изменением кинетических параметров процесса разрушения полимера по структурным направлениям, поскольку величины отрезков $\lg A$ и $\lg A'$ (рисунок), отсекаемых прямыми I и II на оси абсцисс, зависят при $T=\text{const}$ от U_0 и $\lg \tau_0$ [7]

$$\lg A = \frac{U_0}{2,3 RT} + \lg \tau_0, \quad (1)$$

¹ На рисунке напряжения представлены в процентах к величине σ_{\max} . Прямые I и II проведены здесь с доверительными интервалами ($\pm 2,0 - \pm 5,6$) (I) и $\pm 6,8\%$ (II).