

померных звеньев, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов атомов ΔV_i ; N_A — число Авогадро.

Согласно работе [12], значения $\sum_i \Delta E_i^*$ для звеньев стирола, АН и ММА принимали равными соответственно 22990; 19324; 21080 Дж/моль, а $N_A \sum_i \Delta V_i$ $66 \cdot 10^{-3}$; $32,6 \cdot 10^{-3}$ и $58,5 \cdot 10^{-3}$ л/моль. Рассчитанные по формуле (1) значения δ_2 равны для образцов 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно 619; 634; 638; 650; 626 и 612 (Дж/л) $^{1/2}$. Сравнение этих значений с полученными экспериментально показывает, что они оказались на $\sim 13\text{--}17\%$ ниже. Это больше экспериментальной ошибки определения δ_2 , равной $\sim 2\text{--}3\%$, и указывает, видимо, на более сложное, чем постулируется правилом аддитивности, межмолекулярное взаимодействие в сополимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Колмакова Л. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.
2. Schneier B. // Polymer Letters. 1972. V. 10. № 12. Р. 245.
3. Шилов Г. И., Овчинников Ю. В., Кронман А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 199.
4. Seymour R. B., Wood H. A. // Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 2. Р. 402.
5. Василова О. И. Дис ... канд. хим. наук. Донецк: Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1986. 148 с.
6. Зайцев Ю. С., Зайцева В. В., Андреев А. П., Поттоева Т. В. // Пласт. массы. 1976. № 10. С. 53.
7. Шатеништейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмиников А. А. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М., Л. 1964. С. 188.
8. Василова О. И., Кучер Р. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2488.
9. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 536.
10. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Карташева Г. Г. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 5. С. 1132.
11. Matsuo T. // Polymer Preprints. 1979. V. 20. № 1. Р. 895.
12. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 857.

Институт физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
5.I.1987

УДК 541.64:542.952

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Абрамян Р. К., Лагунов В. М., Мачинская М. В.

Известно [1–3], что сополимеризация малеинового ангидрида (МА) с рядом непредельных соединений сопровождается комплексообразованием между мономерами и приводит к образованию сополимеров с регулярным чередованием элементарных звеньев. Характер ассоциативного взаимодействия в таких системах определяет особенности механизма полимеризации и структуру образующихся продуктов. Выявленная ранее [4, 5] спонтанная сополимеризация N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) и МА с образованием чередующихся полимеров также может определяться донорно-акцепторным взаимодействием между сомономерами, вероятность которого связана со структурой ДМАЭМ, относящегося к *n*-донорам,

и МА, являющегося π -акцептором. Однако отсутствуют экспериментальные доказательства такой вероятности, тем более особенностей механизма такого взаимодействия.

Исходный ДМАЭМ очищали вакуумной перегонкой в атмосфере аргона после пропускания через колонку с оксидом алюминия. МА очищали перекристаллизацией из хлороформа. Термовые эффекты смешения измеряли в специальной ячейке с приемной ампулой и дозировочной емкостью с помощью дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-1 при 40°. Поглощение в видимой и УФ-области записывали с помощью спектрофотометра «Спеккорд М-40» в кварцевых кюветах для растворов индивидуальных мономеров и их смесей [6]. Спектры ЭПР регистрировали на приборе SE/X-2542 фирмы «Радиопан». Концентрацию радикалов в образце рассчитывали двойным интегрированием ЭПР-спектров с помощью номограммы и сравнения результатов для исследуемого образца с эталоном [7].

Внешним проявлением ассоциативного взаимодействия, протекающего при смешении ДМАЭМ с МА, является изменение цвета смеси мономеров

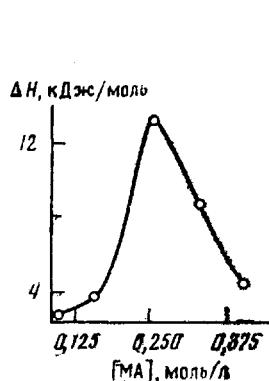


Рис. 1

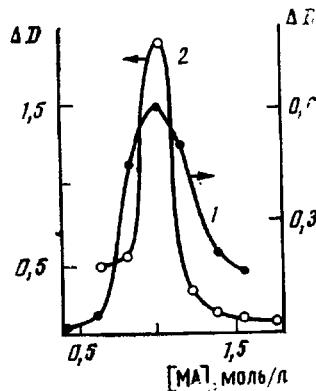


Рис. 2

Рис. 1. Термата смешения в изомольной серии растворов МА и ДМАЭМ в диоксане. Суммарная концентрация мономеров 0,5 моль/л

Рис. 2. Зависимость оптической плотности ΔD от содержания МА в изомольной смеси с ДМАЭМ: 1 – раствор в диоксане с суммарной концентрацией 2,0 моль/л, полоса переноса при 305 нм; 2 – раствор в диоксане с суммарной концентрацией мономеров 2,0 моль/л, полоса переноса при 440 нм

от слегка желтоватого до темно-коричневого с одновременным разогреванием. Выдержка эквимольных количеств мономеров в растворе в диоксане и в блоке, с инициатором (ДАК) и без него во всех случаях приводит к образованию чередующихся сополимеров с различной конверсией.

Калориметрическое исследование процесса смешения растворов мономеров в диоксане показало сильное выделение тепла, величина которого зависит от соотношения мономеров в растворе (рис. 1). Изменение энталпии системы носит экстремальный характер, причем при постоянной суммарной концентрации мономеров максимальное тепловыделение соответствует эквимольному соотношению и достигает 13,9 кДж/моль. Эта зависимость во многом аналогична изменению оптической плотности в изомольной серии соотношений между ДМАЭМ и МА (рис. 2). Смешение мономеров приводит к сдвигу поглощения в батохромную область с появлением нескольких полос переноса, указывающих на образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) и водородных связей. В частности, полоса переноса заряда при 305 нм может быть отнесена к $\pi-\pi$ -комплексам с малым временем жизни. Характер электронного спектра в видимой области (440 нм) позволяет отнести наблюданную здесь полосу поглощения к $\pi-\pi$ -переходу, обусловленному, по всей вероятности, координацией

двойной связи МА с аминогруппой ДМАЭМ. Для КПЗ при 305 нм с использованием уравнения прямой Бенеши — Гильдебранта методом Кетелаара [6] была рассчитана константа равновесия комплекса $K_p = 0,035 \pm 0,004$ л/моль и его экстинкция $\varepsilon = 168 \pm 2$ л/моль · см.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии сложного донорно-акцепторного взаимодействия, протекающего с сильным изменением в электронной структуре сомономеров, затрагивающим и их функциональные группы.

При радиоспектрометрическом исследовании взаимодействия между ДМАЭМ и МА были обнаружены синглетные спектры стабилизированного

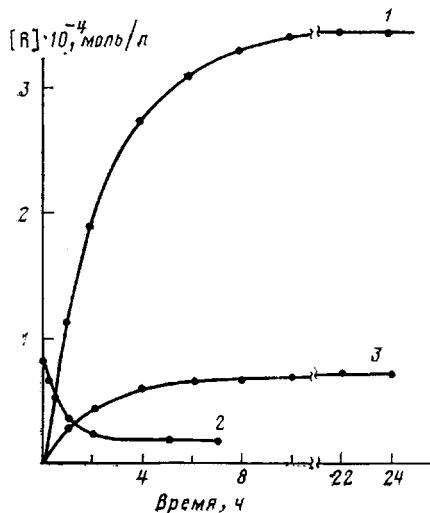


Рис. 3. Кинетика накопления стабильных радикалов и расходования ТЭМПО в эквимольной смеси МА и ДМАЭМ:
1 — накопление радикалов в эквимольной смеси МА и ДМАЭМ; 2 — расходование ТЭМПО в эквимольной смеси МА и ДМАЭМ; 3 — накопление радикалов в растворе эквимольной смеси МА и ДМАЭМ в диоксане (концентрация 2,0 моль/л)

радикала. Как и в случае спектрофотометрии и микрокалориметрии, оказалось, что интенсивность ЭПР-спектров, характеризующая количество радикалов в системе, зависит от соотношения мономеров, достигая своего максимального значения при эквимольных количествах смешиваемых мономеров. На рис. 3 кривая 1 представляет кинетику накопления стабилизированных радикалов в эквимольной смеси мономеров. Скорость образования радикалов в этой системе, определенная на начальном участке кривой, составила $3,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с. Предельно достижимая концентрация стабилизированных радикалов при этом составила величину $3,43 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

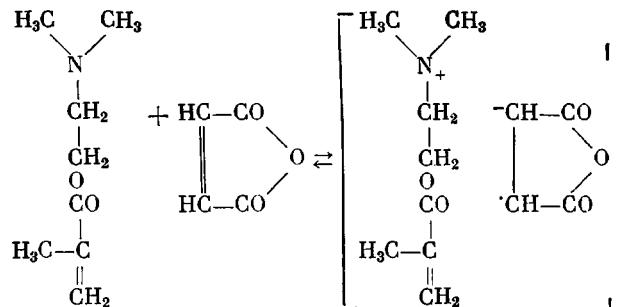
Третичная структура аминогруппы ДМАЭМ исключает вероятность образования стабильного радикала в результате инициированного окисления [8]. Таким образом, появление синглетного сигнала от стабильного радикала обязано донорно-акцепторному взаимодействию между ДМАЭМ и МА [6]. Стабилизация радикала в данном случае может быть обусловлена как стерическими затруднениями, возникающими в результате образования донорно-акцепторной формы, так и консистентными изменениями происходящими по ходу превращения в системе ДМАЭМ — МА. Обе причины стабилизации радикалов проявляются при введении в смесь мономеров акцептора свободных радикалов — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксима (ТЭМПО) с начальной концентрацией $8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Из кинетической кривой расходования ТЭМПО в смеси мономеров (рис. 3, кривая 2) видно, что она носит экспоненциальный характер и антибатна накоплению стабилизированных радикалов, образующихся из ДМАЭМ и МА. Участок резкого спада концентрации ТЭМПО в начальный момент времени переходит в область с незначительным изменением его концентрации, причем в начальный период наблюдается только триплетный ЭПР-спектр ТЭМПО. В дальнейшем при переходе в область медлен-

ного расходования на фоне спектра ТЭМПО начинает появляться синглетный сигнал, образующийся в системе ДМАЭМ — МА.

Таким образом, начиная с некоторого времени ТЭМПО перестает быть эффективным акцептором радикалов, возникающих в системе. Отсюда следует, что в процессе взаимодействия МА с ДМАЭМ образуются структуры, способные в результате микросинерезиса перераспределять ТЭМПО в объеме субстрата, локализуя его действие на систему. В результате возникающего ограничения зоны действия ТЭМПО наблюдается накопление стабильных радикалов на его фоне (ЭПР-спектры синглет и триплет соотвественно). Очевидно, что консистентные изменения, сопровождающие процесс взаимодействия мономеров, также способствуют локализации и стабилизации возникающих в системе радикалов. Такая локализация радикалов дополнительно подтверждается изменением характера спектра нитроксильного радикала, которое наблюдается при замораживании и замедлении вращательного движения спин-зонда. Форма спектра изменяется, происходит его уширение с уменьшением интенсивности крайних компонентов характерного триплета. Введение диоксана в смесь мономеров, ослабляющее донорно-акцепторное взаимодействие и увеличивающее подвижность всей системы, снижает количество стабилизированных радикалов с 3,43 до $0,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, т. е. практически в 5 раз (рис. 3, кривая 3).

В соответствии с полученными данными для описания процессов, протекающих при смешении ДМАЭМ с МА, может быть предложена следующая схема:



В результате комплексообразования, протекающего при смешении ДМАЭМ и МА происходит перенос электрона от атома азота аминогруппы ДМАЭМ и образование анион-радикала из МА, стабилизация которого дополняется образованием $\pi-\pi$ -комплекса и водородных связей. Стабилизированные радикальные центры, синглетный сигнал которых наблюдается в ЭПР-спектре, достаточно активны как для участия в гибели вводимых извне стабильных нитроксильных радикалов, так и для инициирования спонтанной сополимеризации МА с ДМАЭМ. По изменению концентрации ТЭМПО, являющегося акцептором образующихся радикалов, рассчитана скорость его расходования $w_{\text{кин}} = 1,77 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с. Для ТЭМПО эффективность ингибиования равна единице, поэтому скорость ингибиования может рассматриваться как скорость спонтанного инициирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов В. П., Голубев В. Б., Стояченко И. Л. // Новое в чередующейся сополимеризации. М., 1984. С. 9.
2. Шантарович П. С., Сосновская Л. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. С. 358.
3. Кучер Р. В., Фирсов В. А., Анисимова Л. Н. // Механизмы органических реакций и межмолекулярных взаимодействий. Киев, 1979. С. 83.
4. Taylor W. D., Woodward R. B. // J. Polym Sci. 1963. V. 1. № 5. P. 1473.
5. Абрамян Р. К. // Комpleксы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Черноголовка, 1981. С. 4.
6. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М., 1967. 206 с.

7. Толкачев В. А., Михайлов А. И. Приборы и техника эксперимента, 1964. № 6. С. 95.
8. Thomas J. C., Tolman C. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 15. P. 2930.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
13.I.1987

УДК 541(515+64):542.943

МЕХАНИЗМ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОКИСЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ В КРИСТАЛЛИТАХ ПОЛИЭТИЛЕНА

Максимов В. Л., Агнивцева Т. Г.

В работе [1] показано, что скорость окисления аллильных радикалов в кристаллитах ПЭНП на два порядка выше, чем в кристаллитах ПЭВП, а окисление радикалов в первом и втором случаях происходит по-разному. В кристаллитах ПЭНП окисление аллильных радикалов приводит к образованию пероксидных радикалов, в то время как в кристаллитах ПЭВП наряду с пероксидными радикалами образуются в значительном количестве алcoxильные радикалы. Образование алcoxильных радикалов вместо пероксидных объяснено затрудненностью размещения последних в кристаллической решетке ПЭВП, более плотной, чем решетка ПЭНП.

Данные, полученные в работе [1], показывают, что окисление радикалов в кристаллитах ПЭ идет двумя параллельными путями, при этом отношение концентраций образующихся продуктов (пероксидных и алcoxильных радикалов) зависит от плотности кристаллитов.

Для получения данных о величинах энергий активации окисления радикалов в кристаллитах ПЭ в настоящей работе изучено изменение отношения концентраций продуктов окисления в зависимости от температуры и содержания ответвлений в молекулах ПЭ.

Исследовали образцы в виде пленок толщиной 200 мкм, изготовленные из ПЭВП марки 20901-040 ГОСТ 16338-77 и сополимеров этилена с бутеном-1 (СЭБ), синтезированных на катализаторах типа Циглера – Натта и содержащих от 0,2 до 3% мономерных звеньев бутена-1. Для создания в полимерах аллильных радикалов пленки облучали в вакууме при комнатной температуре γ -лучами изотопа ^{60}Co до дозы 0,4 МГр. Аллильные радикалы ПЭ в вакууме стабильны [2]. Окисление радикалов проводили на воздухе при 303–343 К для ПЭВП и при комнатной температуре для СЭБ. Образующиеся при окислении пероксидные радикалы нестабильны и быстро гибнут, в то время как алcoxильные радикалы являются устойчивыми [1]. Время полного окисления (от 5 ч при 343 К до $5 \cdot 10^2$ ч при 303 К) определяли методом ЭПР по исчезновению всех радикалов, кроме алcoxильных, имеющих спектр ЭПР в виде одиночной линии шириной $5 \cdot 10^{-4}$ Тл [1]. Отношение концентраций образовавшихся в кристаллитах при окислении пероксидных $c_{\text{п}}$ и алcoxильных c_{o} радикалов определяли через отношение начальной концентрации аллильных $c_{\text{а}}$ и конечной концентрации алcoxильных радикалов, считая, что аллильные радикалы равномерно распределены в образце. Тогда

$$c_{\text{п}}/c_{\text{o}} = (X c_{\text{а}} - c_{\text{o}})/c_{\text{o}}, \quad (1)$$

где X – масса кристаллической фазы, которая по данным рентгеноструктурного анализа по методике [3] равнялась для ПЭВП 57%, а для СЭБ в зависимости от состава от 31 до 54%. Отношение концентраций аллильных и алcoxильных радикалов определяли как отношение площадей под их спектрами ЭПР; площади получали графическим двойным интегрированием первых производных спектров ЭПР. Спектры регистрировали на радиоспектрометре типа «Рубин». В качестве эталона интенсивности спектра использовали линию ЭПР иона Cr^{+3} в кристалле рубина, находившемся в резонаторе спектрометра вместе с исследуемым образцом.

Зависимости отношения концентраций продуктов окисления аллильных радикалов в кристаллитах ПЭ от температуры и содержания этильных от-