

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топчишвили Г. М., Киреев В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 3.
2. Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 4. С. 840.
3. Ениколопян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Шклярова Е. И., Григоров Л. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
4. Смирнова С. Г., Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
5. Усиченко В. М., Лосото А. П., Ванников А. В., Будницкий Ю. М., Акутин М. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1414.
6. Григоров Л. Н., Андреев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
7. Смирнова С. Г., Демичева О. В., Григоров Л. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 4. С. 420.
8. Баньковский Н. Г., Коротков К. Г., Петров Н. Н. // Радиотехника и электроника. 1986. Т. 31. № 4. С. 625.

Грузинский научно-исследовательский институт
энергетики и гидротехнических сооружений

Поступила в редакцию
11.10.88

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

УДК 541.64:539.199

© 1989 В. Ф. Мищенко

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С бис-три-*n*-БУТИЛОВООКСИДОМ

Методами химической кинетики, ИК-спектроскопии, вискозиметрии выявлен температурный интервал конформационных переходов терполимеров *n*-бутилметакрилат – малеиновый ангидрид – стирол (винилацетат), винилхлорид) при этерификации их бис-три-*n*-бутилововооксидом. Конформационный переход оказывает существенное влияние на кинетику химического процесса.

Одним из основных отличий поведения ВМС от низкомолекулярных при химических реакциях являются эффекты, связанные с изменением конформации полимерной цепи в растворе [1, 2]. Наблюдать их в чистом виде очень сложно, так как они в большинстве случаев маскируются другими эффектами. Нами обнаружено, что реакция бис-три-*n*-бутилововооксида (**ТВТО**) с терполимерами малеинового ангидрида (**МА**), содержащими значительное количество звеньев *n*-бутилметакрилата (**БМА**), чувствительна к изменению конформаций макромолекул. Цель настоящей работы – исследование влияния изменения конформаций макромолекул терполимеров **БМА** – **МА** – винилацетат (**ВА**), **БМА** – **МА** – стирол, **БМА** – **МА** – винилхлорид (**ВХ**) на процесс их этерификации **ТВТО**.

Использовали **БМА**, **ВА** квалификации ч., мономеры сушили CaCl_2 , перегоняли в присутствии гидрохинона, $n_D^{20}=1,4238$ и 1,3958 соответственно. **МА** квалификации, ч. д. а. перекристаллизовывали из смеси бензол – хлороформ, т. пл. 325,5 К. **ВХ** получали по методике, описанной в работе [3]. **ТВТО** перегоняли под вакуумом (400 Па), отбирали фракцию при 453–458 К, $n_D^{20}=1,4872$. ДАК переосаждали из этанола. Полимеры получали полимеризацией в массе и растворах метилизобутилкетона (**МИК**) и *m*-ксилола в присутствии 0,5 вес.% ДАК в течение 1 ч при 333 К и 2 ч при 353 К. Соотношение мономеров в исходной смеси 6:1:1. Полимеры переосаждали в охлажденный этапол, сушили при 333 К. **МА** определяли титрованием с использованием ВЧ-титратора **ТВ-6Л1**. Содержание звеньев **МА** в терполимере **БМА** – **МА** – стирол составило $11,4 \pm 0,6\%$, в **БМА** – **МА** – **ВА** – $12,1 \pm 0,7\%$, в **БМА** – **МА** – **ВХ** – $13,8 \pm 0,9\%$. Содержание звеньев **БМА** определяли спектроскопически по

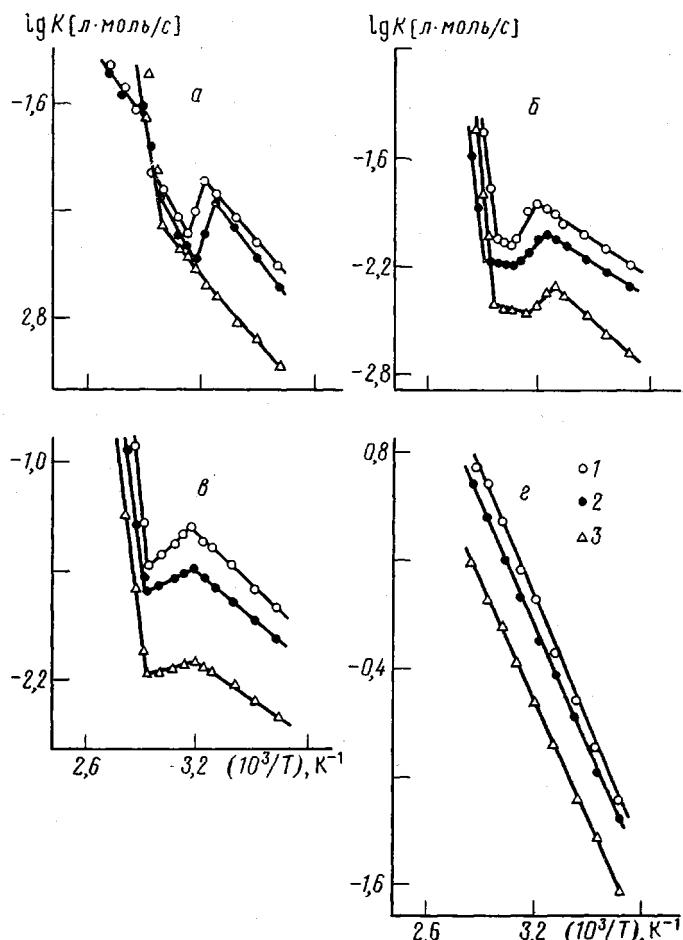


Рис. 1. Зависимость $\lg K$ от T^{-1} реакции этерификации ТБТО в МИК (1), ТГФ (2) или *m*-ксилоле (3) терполимеров со стиролом (а), ВА (б) и ВХ (в), а также для янтарного ангидрида (г)

полосе 1150 см^{-1} [4] (ДХ, кювета КВг, толщина слоя 0,48 мм). Содержание звеньев БМА в терполимере БМА – МА – стирол составило $77 \pm 4,5\%$, в БМА – МА – ВА – $72 \pm 4,5\%$, в БМА – МА – ВХ – $70 \pm 4,5\%$.

В работе использовали спектрофотометр «Specord IR-75» и ВЧ-титратор ТВ-6Л1. Кинетику реакций изучали методом отбора проб и их анализа на содержание звеньев МА ($v_{C=O} = 1845 \text{ см}^{-1}$) или путем высаждения пробы в охлажденную смесь этианол : вода = 85:15, отделение полимера и титрование фильтрата 0,1 н. раствором HCl в ячейке ВЧ-титратора. Соотношение реагентов 1:1, концентрация ТБТО в исходной смеси 5 ммоль/л. Расчет констант скоростей проводили по работе [5]. Вязкость растворов полимеров с концентрацией, равной их концентрации в реакционной смеси с ТБТО, определяли с помощью капиллярного вискозиметра (диаметр капилляра 0,43 мм).

Полученные значения эффективных констант скорости K реакции этерификации терполимеров ТБТО в диапазоне 273–368 К представлены на рис. 1, а–в. Эти данные позволяют выделить аномальное поведение терполимеров в температурном интервале 308–343 К, связанное сначала с уменьшением, а затем, при 343 К, с резким увеличением скорости реакции. Выявленная закономерность проявляется для всех терполимеров и практически не зависит от природы растворителя. Судя по тому, что низкомолекулярный аналог – янтарный ангидрид (рис. 1, г) не проявляет аналогичных свойств в реакции этерификации ТБТО в тех же растворителях, указанная особенность является функцией полимерной природы реагента

(полимера МА). Это подтверждается вискозиметрическими исследованиями растворов полимеров. В указанном интервале температур (рис. 2) удельная вязкость полимеров максимальна, что указывает на конформационный переход, реализующийся для этих полимеров благодаря внутримолекулярной упорядоченности [2, с. 149]. Разбавление растворов полимеров не приводит к значительному изменению характера этой зависимости. Это свидетельствует о том, что увеличение вязкости обусловлено внутри-, но не межмолекулярными эффектами.

Причиной снижения константы скорости при конформационном переходе может являться дисперсионное кооперативное взаимодействие бутильных радикалов БМА с бутильными ТБТО. С учетом энергии когезии

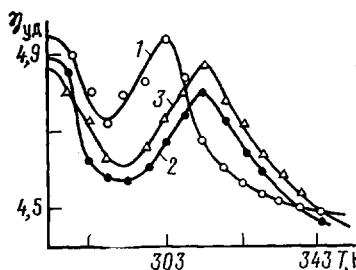


Рис. 2.

Рис. 2. Температурная зависимость удельной вязкости растворов терполимеров со стиролом (1), ВА (2), ВХ (3) в ТГФ (концентрация 5 ммол/л)

Рис. 3. Зависимость оптической плотности полос поглощения 1845 (1), 1060 (2) и 745 см⁻¹ (3) для терполимеров со стиролом (a), ВА (б) и ВХ (в)

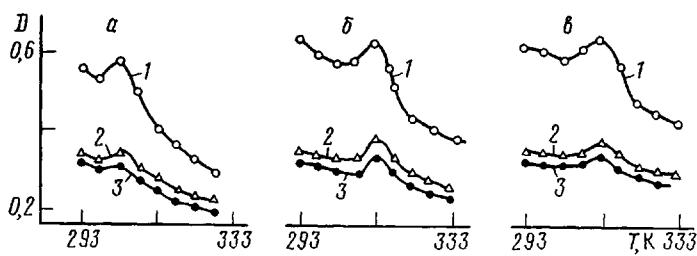
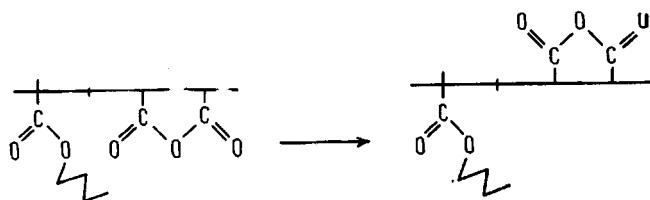


Рис. 3

для СН₂-групп, равной 2,8 кДж/моль [6], общая энергия дисперсионного кооперативного взаимодействия бутильного радикала БМА с шестью бутильными радикалами составляет 57,2 кДж/моль. Такой величины энергии достаточно для того, чтобы выступить в роли фактора, лимитирующего скорость протекания этерификации терполимеров ТБТО.

Изучено также (рис. 3) изменение оптических плотностей полос 1845 ($\nu_{C=O}$), 1060 (δ_{C-H} метильных групп [7]) и 745 см⁻¹ (δ_{C-H} СН₂-групп в бутильных радикалах БМА [8]). Видно, что в интересующем нас температурном интервале наблюдается увеличение оптической плотности указанных частот. Это является следствием возрастания амплитуды колебаний, обусловленного увеличением дипольного момента макромолекулы [9].

В интервале 333–343 К наблюдается резкое увеличение констант реакции этерификации. Отчасти это можно объяснить некоторым уменьшением вязкости, не сопровождавшимся конформационным переходом. Основная причина заключается в том, что полностью разрушается взаимодействие между карбонилами МА и БМА. Это вытекает из изменения позиции частоты 1785 см⁻¹ ($\nu_{C=O}$), чувствительной к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. В интервале 333–343 К указанная частота проявляется при 1770 см⁻¹, т. е. происходит изменение изо- на синдио-тактичность



При неизменности конформации ангидридные звенья становятся более доступными реагенту (ТБТО), исключается тормозящее действие дисперсионного кооперативного взаимодействия, что влечет за собой скачкообразное увеличение констант скоростей.

Таким образом, конформационный переход, характерный для гребнеобразных полимеров в интервале 303–313 К, реализуется также для сополимеров, содержащих значительное количество ($\geq 70\%$) звеньев с длинными боковыми ответвлениями, например БМА, оказывая существенное влияние на кинетику процесса их этерификации ТБТО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. С. 256.
2. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М., 1981. С. 304.
3. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Ч. 1. М., 1977. С. 89.
4. Кузнецов Н. А., Смолянский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1271.
5. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1978. С. 367.
6. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М. 1972. С. 1045.
7. Schmolke R., Mergen M., Grobe V. // Faserforsch. und Textiltechn. 1965. В. 16. С. 589.
8. Казачина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М., 1979. С. 238.
9. Колебательная спектроскопия. Современные взгляды. Тенденции развития/Под ред. Александрина В. Т. М., 1981. С. 480.

Комсомольский-на-Амуре
политехнический институт

Поступила в редакцию
20.10.88

УДК 541.64:539.3

© 1989 В. Н. Шогенов, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Проведены испытания по квазистатическому растяжению пленочных образцов серии жесткокепных полимеров. Полученные данные о параметрах процесса разрушения свидетельствуют о возможности их прогнозирования для жесткокепных полимеров до механических испытаний. В качестве исходного пункта предлагается концепция разрушения неориентированных полимеров.

Для определения σ_p^* может быть применено соотношение, полученное в работе [1] для неориентированных полимеров

$$\sigma_p^* = 0,1E\alpha_m/\alpha_p,$$

где E — максимальный (гармонический) модуль упругости, α_m — модовый линейный коэффициент теплового расширения и α_p — линейный коэффициент теплового расширения в очаге разрушения.

В данной работе рассматривается возможность прогнозирования каждого из параметров, входящих в записанную формулу.