

© 1989 Д. Х. Халиков, Г. А. Маджлисова, Г. С. Санюкович

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПОЛИИЗОПРОПЕНИЛЭТИНИЛТРИМЕТИЛПИПЕРИДОЛА,
ПОЛУЧЕННОГО РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ**

Методами фракционирования и седиментации в ультрацентрифуге исследованы молекулярно-массовые характеристики образцов полизопропенилэтинилтритметилпиперидола, полученного радикальной полимеризацией. Рассчитаны величины моментов распределения, средние ММ и ММР. Обнаружена неоднородность распределения соответствующих функций по ММ. На основании этих данных с привлечением результатов по кинетике полимеризации и конформационным характеристикам полимера сделан вывод о рекомбинационном механизме обрыва цепи, что связано с высокой стабильностью растущих радикалов.

Полимеризация производных этинилпиперидола под действием свободнорадикальных инициаторов, как известно [1, 2], приводит к образованию высокомолекулярных соединений линейного строения с сохранением тройных связей в каждом звене цепи. При этом скорость реакции радикальной полимеризации изопропенилэтинилтритметилпиперидола (ИПЭТП) значительно ниже, чем для обычных виниловых мономеров. Одной из возможных причин низкой скорости полимеризации может быть высокое значение константы скорости стадии обрыва цепи. В связи с тем что характер обрыва цепи наиболее сильно отражается на распределении полимера по ММ, нами для получения более полной информации о реакционной способности ИПЭТП было изучено ММР полимеров ИПЭТП.

ИПЭТП получали согласно работе [3], а ПИПЭТП по методике [2]. Вязкость растворов полимера измеряли в вискозиметре Уббелоде.

Параметры молекулярно-массового распределения ПИПЭТП определяли фракционированием методом ГПХ и седиментацией в ультрацентрифуге. В первом случае использовали колонку длиной 80 см и диаметром 3 см, заполненную сефадексом G-150. Для придания водорастворимости полимеру его предварительно подвергали хлоргидрированию по третичному атому азота пиперидольного кольца. Элюирование проводили 0,3 м. раствором NaCl. Долю выделенных из колонки фракций определяли рефрактометрически по калибровочной зависимости и по массе фракций после выделения полимера путемнейтрализации щелочью. Выход фракций составлял 98,3%. Седиментационные измерения проводили в ультрацентрифуге МОМ-3180, спаренной оптической системой Филпота – Свенсона, при скоростях вращения ротора 50 000 (скоростная седиментация) и 20 000 об/мин (метод Арчибальда). Фазовая пластина была установлена под углом 30°.

Для полученных фракций были определены гидродинамические константы S_0 и $[\eta]$ в этаполе (табл. 1). ММ фракций M_w рассчитывали, используя метод Арчибальда, по специальной программе с помощью ЭВМ [4].

Методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для ПИПЭТП в этаполе в области ММ 20 000–120 000 (коэффициент корреляции составлял 0,99): $[\eta] = 3,93 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.60}$; $S_0 = 9,89 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0.51}$.

Расчет параметров ММР по результатам фракционирования на колонке проводили разложением функции распределения по нормированным присоединенным полиномам Лаггера, обрывая ряд на пятом члене, по соотношению [5]

$$Mf(M) \approx a(aM)^s \exp(-aM) \sum_{n=0}^4 c_n p_n^s(aM), \quad (1)$$

где $f(M)$ – функция плотности числового распределения; M – молекулярная масса; c_n – коэффициент в разложении; $p_n^s(aM)$ – нормированный присоединенный полином Лаггера; a и s – масштабные параметры.

В основу метода анализа параметров ММР по данным ультрацентрифугирования [6] положено определение распределения по седиментационным коэффициентам $q_w(S)$ и переход к распределению по молекулярным массам $q_w(M)$ с использованием

Таблица 1

Результаты фракционирования, гидродинамические константы S_n , $[\eta]$ и
ММ фракций ПИПЭТИ

Фракция, №	Содержание, вес. доли	$S_n \cdot 10^{13}$, с	$[\eta]^*$, дл/г	$M \cdot 10^{-3}$	Фракция, №	Содержание, вес. доли	$S_n \cdot 10^{13}$, с	$[\eta]^*$, дл/г	$M \cdot 10^{-3}$
1	0,0015	—	—	—	11	0,0782	1,82	0,180	43,5
2	0,0079	—	—	—	12	0,0662	—	0,220	—
3	0,0262	—	0,121	9,1	13	0,0594	—	—	—
4	0,0430	—	0,130	—	14	0,0600	—	—	—
5	0,0476	1,20	0,135	18,0	15	0,0544	2,24	0,265	63,3
6	0,0524	—	0,140	—	16	0,0578	—	0,268	—
7	0,0621	—	—	—	17	0,0601	—	0,275	—
8	0,0622	1,70	0,150	30,3	18	0,0512	—	0,311	—
9	0,0728	—	—	—	19	0,0416	2,89	0,376	108
10	0,0734	—	0,175	—	20	0,0181	—	0,462	—

* В этаноле.

Таблица 2

Значения моментов распределения и средних молекулярных масс ПИПЭТИ, полученных из данных фракционирования и седиментации

q	μ_q	$\mu_{q+1} \cdot \mu_{q-1} / \mu_q^2$		M_q	
		расчет	эксперимент	фракционирование	седиментация
0	$5,65 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—
1	1,00	—	—	17 700	10 070
2	$4,37 \cdot 10^4$	1,33	1,39	43 700	40 790
3	$2,66 \cdot 10^9$	1,25	1,28	60 940	66 800
.4	$2,08 \cdot 10^{14}$	1,20	1,21	78 300	—
5	$1,97 \cdot 10^{19}$	—	—	—	—

соотношения Марка – Куна – Хаувинка. Расчеты проводили по специальной программе¹ на ЭВМ.

На основании результатов, представленных в табл. 1, с использованием подобранных величин масштабных параметров $s=1$ и $a=1 \cdot 10^{-4}$ по методике (5) были рассчитаны значения пяти моментов распределения и соответствующие величины средних ММ, которые представлены в табл. 2. Для сравнения в этой же таблице приведены величины средних ММ, рассчитанных по данным ультрацентрифугирования. На основании данных фракционирования и величин моментов по формуле (1) были также рассчитаны плотности числового $f(M)$, массового $Mf(M)$ и кумулятивного $F(M)$ распределений, которые представлены на рис. 1.

Для интерпретации полученных результатов допустим, что обрыв цепи происходит по рекомбинационному механизму и реакция инициирования имеет нулевой порядок по концентрации мономера, причем ее скорость не изменяется во времени. В этом случае теоретическое выражение для моментов распределения имеет следующий вид [5]:

$$\mu_q = \frac{1}{2} \frac{(q+1)!}{q} (M_0)^q \left[\frac{k_p m_0}{(v_u k_{op})^{1/2}} \right]^{q-1} \left[1 - \left(\frac{m}{m_0} \right)^q \right], \quad (2)$$

где μ_q – момент $f(M)$ порядка q ; M_0 – молекулярная масса мономерного звена; m_0 и m – исходная и текущая концентрация мономера; v_u – скорость инициирования; k_p и k_{op} – константы скоростей реакции роста цепи и обрыва путем рекомбинации.

Согласно этому уравнению, зависимость $\lg [2\mu_q \cdot q / (q+1)!]$ от q описывается прямой линией (рис. 2), тангенс угла наклона которой равен

¹ Программа расчета любезно была представлена В. М. Меньшовым.

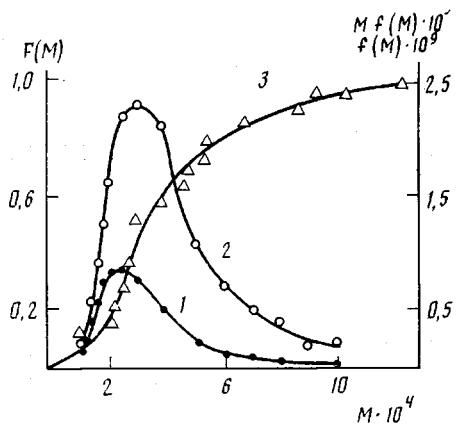


Рис. 1

Рис. 1. Плотность числового $f(M)$ (1) и массового $Mf(M)$ (2) распределений, рассчитанные по данным кумулятивного $F(M)$ (3) распределения для ИПЭТП, полученного радикальной полимеризацией при 60° в этаноле. Здесь и на рис. 2:

$[ИПЭТП] = 1,586$, $[ДАК] = 0,0122$ моль/л; $v_n = 1,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с; выход полимера 5,6%

Рис. 2. Зависимость $\lg[2\mu_q \cdot q / (q+1)!]$ от q для ИПЭТП

Рис. 3. Зависимость обратной степени полимеризации от $v/[ИПЭТП]^2$ при полимеризации ИПЭТП в этаноле

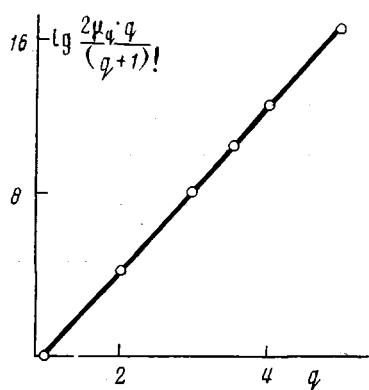


Рис. 2

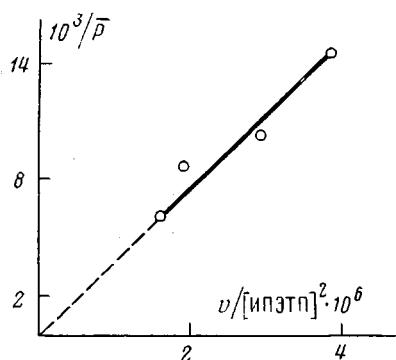


Рис. 3

$\lg[k_p M_0 m_0 / (v_n k_{op})^{1/2}]$, откуда получена величина $k_p/k_{op}^{1/2} = 1,68 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) $^{1/2}$ при скорости инициирования $1,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с. Последняя величина получена по данным дилатометрических измерений путем ингибирования процесса полимеризации иминоксильными радикалами.

Прямолинейная зависимость величины $\lg[2\mu_q \cdot q / (q+1)!]$ от q предполагает наличие рекомбинационного механизма обрыва цепи при полимеризации ИПЭТП. Однако следует заметить, что логарифмический масштаб зависимости представленных величин может несколько сглаживать расхождение между теоретическими и экспериментальными данными. Поэтому нами подсчитан ряд теоретических значений безразмерной величины $\mu_{q+1}/\mu_{q-1}/\mu_q^2$ на основании уравнения (2) и экспериментальных значений по данным моментов (табл. 2). Из табл. 2 видно, что ИПЭТП оказался несколько более неоднородным по результатам обоих методов, чем предсказывает теория. Об этом свидетельствует также численное значение отношения M_w/M_n , которое оказалось больше двух, и отрицательное значение величины K в уравнении $M_w/M_n = (K+2)/(K+1)$, что исключает протекание реакции обрыва цепи по механизму рекомбинации. Этот вывод не согласуется с отсутствием возможности передачи цепи через молекулы мономера (константа передачи на мономер $C_n = 0$, рис. 3) и проявлением ИПЭТП стабилизирующей активности при фотоокислительной деструкции ацетата целлюлозы [7].

Большое значение отношения M_w/M_n , или отрицательное значение параметра K , может иметь вполне реальный смысл, если предположить, что вероятность гибели макrorадикала зависит от длины цепи и уменьшается с ее ростом. Это, в частности, может иметь место в двух реальных случаях:

если из-за невозможности реакции рекомбинации имеет место передача цепи на полимер и происходит разветвление макромолекул (этот эффект для ПИПЭТП исключается, поскольку его цепи имеют линейную структуру [2]) или с ростом длины макромолекул изменяется их конформация. В последнем случае гибель макрорадикалов по реакции рекомбинации не исключается, но она имеет большую вероятность при меньших длинах цепи. С этой точки зрения причина неоднородности ПИПЭТП по ММ связана с конформационными особенностями полимера. Действительно, как было показано [8], в исследованной области ММ конформация клубка ПИПЭТП не остается постоянной. При этом форма макромолекул с ростом ММ изменяется от асимметрично проницаемого до компактного гауссова клубка. На основании этого можно заключить, что обнаруженная неоднородность распределения ПИПЭТП еще не исключает возможности протекания рекомбинационного механизма обрыва растущей цепи, а может быть объяснена зависимостью вероятности гибели радикалов от их длины. Асимметрично проницаемая форма макромолекул увеличивает вероятность гибели растущей цепи, в то время как компактная гауссовая форма клубка уменьшает ее.

Таким образом, анализ молекулярно-массового распределения ПИПЭТП находится в согласии с ранее полученными результатами и указывает на высокую реакционную способность производных этинилпиперидола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курманалиев О. Ш., Тульбаев Ш. С., Шайхутдинов Е. М., Ермаганбетов М. Е. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1980. № 4. С. 79.
2. Халиков Д. Х., Каиреева З. М., Маджлисова Г. А., Шанявский И. Г., Калонтаров И. Я., Марупов Р., Глазунова Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 164.
3. Никитин В. И., Глазунова Е. М., Нарницкая М. А., Григина И. Н. // Докл. АН ТаджССР. 1968. Т. 11. № 7. С. 33.
4. Халиков Д. Х., Маджлисова Г. А. // Аналитическое ультрацентрифугирование в химии и биологии. Душанбе, 1987. С. 78.
5. Гудрич Ф. К. // Фракционирование полимеров. М., 1971. С. 363.
6. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л., 1965. С. 56.
7. Халиков Д. Х., Шанявский И. Г., Калонтаров И. Я., Санюкович Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1132.
8. Халиков Д. Х., Маджлисова Г. А. М., 1988. 14 с.-Деп. в ВИНТИ 06.04.88, № 2629-В88.

Институт химии им. В. И. Никитина
АН ТаджССР

Поступила в редакцию
24.01.89

УДК 541.64:539.2:547.458.81

© 1989 Ш. Туйчиев, В. В. Лаврентьев, А. М. Кузнецова,
Б. М. Гинзбург

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ЕСТЕСТВЕННОГО БИОСИНТЕЗА

Методами большеугловой и малоугловой рентгеновской дифракции в сочетании с тепловым воздействием исследована трансформация структуры хлопковых волокон в процессе биосинтеза. Рентгенограмме хлопка зрелости 5 и 10 сут соответствует рентгенограмма целлюлозы III, а для хлопка большей зрелости характерна рентгенограмма целлюлозы I. Этим различным модификациям целлюлозы соответствуют различные термические коэффициенты линейного расширения кристаллических решеток. Результаты подтверждены электрофизическими измерениями.

В процессе естественного биосинтеза хлопка отложение целлюлозы в первичной и вторичной стенках сопровождается генерированием фибрillярной структуры. При этом образуется кристаллическая модификация