

щие закономерности фотопроводимости для соединений этих двух классов аналогичны.

Таким образом, обнаруженный нами систематический сдвиг спектрального порога фотоэффекта в ряду полимеров II—IV (табл. 2) означает увеличение энергетической щели. Этот факт согласуется с обнаруженым ранее гипсохромным смещением длинноволновой полосы поглощения флуоренона по мере увеличения степени его нитрования [4]. Причиной такого изменения оптических и фотоэлектрических свойств является, по-видимому, ослабление сопряжения бензольных ядер молекулы флуоренона между собой и с центральным пятичленным циклом при введении в нее электроакцепторных заместителей. Так, длина бифенильной связи между бензольными ядрами систематически возрастает при введении в молекулу флуоренона каждой последующей NO₂-группы: от 1,46 Å для 2-нитрофлуоренона [10] до 1,49 Å для 2,7-динитрофлуоренона [11] и 1,52 Å в случае 2,4,7-тринитрофлуоренона [9]. При этом если в первом случае длина бифенильной связи близка к стандартной длине ординарной углерод-углеродной связи в *sp*²-состоянии, характерном для сопряженных систем (1,474 Å), то в последнем приближается к длине связи алифатических (несопряженных) соединений (1,54 Å).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hatano M., Tanikawa K. // Progr. Organ. Coat. 1978. V. 6. № 1. P. 65.
2. Mort J. // Advances Phys. 1980. V. 29. № 2. P. 367.
3. Пашкин И. И., Школьник М. И., Евин И. А., Юдина Г. И., Тверской В. А., Копылов В. М., Андреевский А. М., Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Праведников А. Н., Дюмаев К. М. А. с. 976421 СССР // Б. И. 1982. № 43.
4. Булышев Ю. С., Каширский И. М., Синицкий В. В., Андреевский А. М., Поплавский А. Н., Дюмаев К. М. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 1. С. 43.
5. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. № 8. P. 554.
6. Силиньш Э. А., Курик М. В., Чапек Б. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. Рига, 1988. 332 с.
7. Булышев Ю. С., Каширский И. М., Андреевский А. М., Поплавский А. Н., Дюмаев К. М. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 10. С. 1328.
8. Семидетко О. В., Четкина Л. А., Бельский В. К., Поплавский А. Н., Андреевский А. М., Дюмаев К. М. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 2. С. 375.
9. Dorset D. L., Hybl A., Ammon H. L. // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. № 11. P. 3122.
10. Фурманова Н. Г., Андрианов В. И., Андреевский А. М., Поплавский А. Н. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 1. С. 82.
11. Baughman R. G. // Cryst. Struct. Commun. 1982. V. 11. № 2. P. 479.

Иркутский государственный
университет

Поступила в редакцию
27.09.88

УДК 541.64:542:391

О. Н. Кузнецова, Н. И. Аввакумова

ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛАМИНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

С помощью полуэмпирического квантово-химического метода полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием ППДП/2 исследовано влияние комплексообразования метакриловой кислоты с диэтиламином в толуоле, диоксане, воде на реакционную способность двойной связи в молекуле метакриловой кислоты. Проведено сопоставление теоретических результатов с экспериментальными.

Комплексно-радикальная полимеризация позволяет в широких пределах управлять внутримолекулярной структурой сополимеров и эффективно воздействовать на свойства образующихся полимеров.

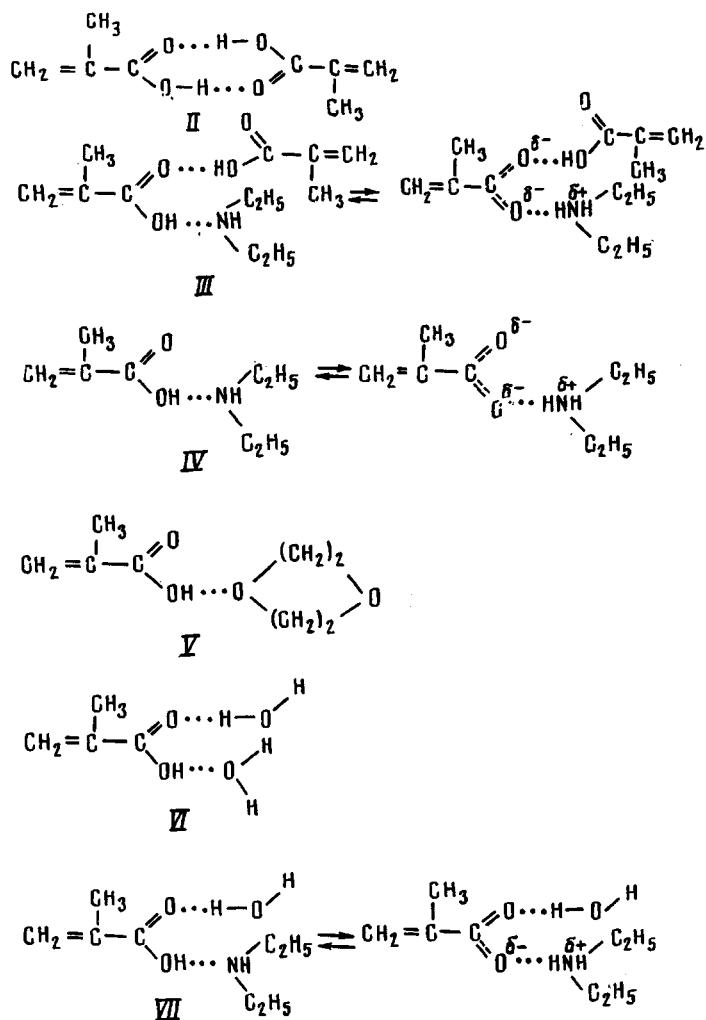


Рис. 1. Схематическое изображение комплексов МАК

Комплексообразование между молекулами и ионами приводит к изменению длин связей взаимодействующих соединений, т. е. к перераспределению их электронной плотности. Причем если ван-дер-ваальсовы взаимодействия изменяют длину связи не более чем на 1% [1], то донорно-акцепторные приводят к довольно существенному изменению межъядерных расстояний.

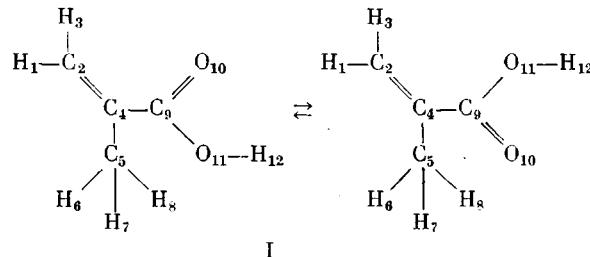
Квантово-химическими методами показано, что водородная связь возникает вследствие электростатического и донорно-акцепторного (ДА) взаимодействия в Н-комплексах. Основной вклад в энергию водородной связи вносит электростатическое взаимодействие, однако роль ДА-взаимодействия также весьма существенна. Именно оно ответственно за изменение электронного состояния и реакционной способности компонентов Н-комплекса [2].

В настоящей работе рассмотрены изменения полимеризационной способности метакриловой кислоты (МАК), образующей Н-комpleксы с диэтиламином (ДЭА) в толуоле, диоксане и в воде.

Структура и состав комплексов (рис. 1) [3, 4] в данных средах определяли по ИК-спектрам (спектрофотометр UR-20). Все вещества для ИК-спектроскопии тщательно очищали: диоксан, диэтиламин, толуол – по стандартным методикам [5];

МАК дважды перегоняли при понижении давления [6], а затем анализировали на содержание гидрохинона [7]. Комплексообразование в водной среде исследовали с помощью дейтерированной воды. Исходными данными для квантово-химических расчетов служили данные рентгеноструктурного анализа молекул МАК, ДЭА, воды, диоксана [8, 9].

В результате квантово-химических расчетов с проведением полной оптимизации молекулярной геометрии комплексов на ЭВМ ЕС-1033 получены значения энергий молекулярных орбиталей, распределение атомных зарядов в комплексах, величины энергий водородных связей, индексов Вайберга и т. д. Учитывая опыт работы [7], где показано, что образование Н-комплексов радикалов акриловой кислоты и МАК фактически не влияет на их реакционную способность, в данной работе не рассматриваются Н-комплексы радикалов МАК. Предварительно были проведены расчеты молекул ДЭА, диоксана, воды, *цикло*- и *транс*-состояния молекул МАК (индекс означает нумерацию атомов в молекуле)



I

Оказалось, что для *цикло*-изомера величина полной энергии молекулы $E_0 = -183161,9$, для *транс*-изомера $E_0 = -182723,7$ кДж/моль, т. е. равновесие смещено в сторону образования *цикло*-изомера МАК. Распределение атомного заряда на функциональной $-\text{COOH}$ -группе практически одинаково для обеих форм (табл. 1). Для двойной связи МАК как в случае *цикло*-изомера, так и для *транс*-изомера характерна локализация электронной плотности на углеродном атоме C_4 , связанном с метильной группой (табл. 1). Следует также отметить, что в *цикло*-форме двойная связь более полярна, чем в *транс*-форме. $|\Delta q_{\text{ц}}| = 0,0157$ а.е.з., $|\Delta q_{\text{т}}| = 0,0108$ а.е.з. Оцен-

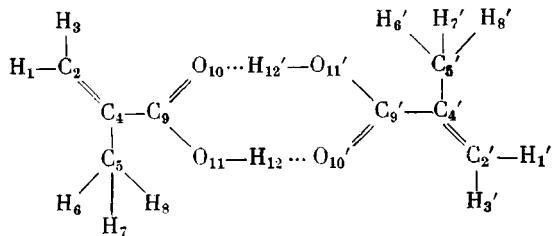
Таблица 1

Распределение зарядов в комплексах МАК

Атом	Заряды атомов в комплексах, а.е.з.							
	Мономерная МАК		димер МАК II	2МАК· ДЭА III	МАК·ДЭА IV	МАК·ди- оксан V	МАК· ·2H ₂ O VI	МАК· ДЭА·H ₂ O VII
	<i>цикло</i> - изо- мер I	<i>транс</i> - изо- мер						
H ₁	0,0144	0,0125	0,0135	0,0102	0,0111	0,0117	0,0153	0,0154
C ₂	0,0004	-0,0050	0,0045	0,0016	-0,0025	0,0005	0,0065	0,0050
H ₃	0,0277	0,0216	0,0265	0,0239	0,0251	0,0260	0,0269	0,0262
C ₄	-0,0153	-0,0158	-0,0198	-0,0213	-0,0168	-0,0212	-0,0212	-0,0174
C ₅	-0,0144	-0,0090	-0,0135	-0,0139	-0,0140	-0,0145	-0,0136	-0,0130
H ₆	0,0147	0,0150	0,0135	0,0112	0,0124	0,0132	0,0146	0,0140
H ₇	0,0115	0,0174	0,0135	0,0136	0,0116	0,0115	0,0130	0,0133
H ₈	0,0147	0,0150	0,0135	0,0112	0,0124	0,0133	0,0146	0,0140
C ₉	0,4052	0,4037	0,4218	0,4201	0,4035	0,3997	0,4214	0,4295
O ₁₀	-0,3357	-0,3339	-0,3651	-0,3883	-0,3589	-0,3426	-0,3541	-0,3779
O ₁₁	-0,2866	-0,2861	-0,3330	-0,3999	-0,3535	-0,3302	-0,3249	-0,3475
O ₁₂	0,1634	0,1645	0,2245	0,2805	0,2194	0,2035	0,2113	0,2260
Суммарный заряд МАК	0	-0,0001	0	-0,0511	-0,0502	-0,0289	0,0098	-0,0124
W _{c=c}	1,854	1,858	1,854	1,856	1,856	1,854	1,853	1,853

ка полярности связи условно проведена по модулю разности зарядов атомов $|\Delta q| = |q_i - q_j|$, образующих данную связь. В случае двойной связи $|\Delta q| = |q_2 - q_1|$. Индекс Вайберга для двойной связи МАК в *цикло*-форме $W_{c=c} = 1,854$ немного ниже, чем для *транс*-изомера $W_{c=c} = 1,858$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что реакционная способность к полимеризации в случае *цикло*-изомера несколько выше. Поэтому в дальнейшем будет рассматриваться *цикло*-состояние МАК.

Квантово-химические расчеты показали, что энергетически более выгодно существование МАК в форме циклического димера, а не в виде мономера:



Величина полной энергии циклического димера $-365529,2$ кДж/моль, сумма энергий двух молекул МАК в мономерной форме $-365449,5$ кДж/моль. Изменение зарядового распределения в Н-комплексах молекул МАК представлено в табл. 2.

Как видно, образование сразу двух водородных связей в молекуле МАК приводит к такому перераспределению атомного заряда, что в комплексах II, III, VI и VII полярность двойной связи выше, чем в комплексах состава 1 : 1 и мономерной МАК. Сравнение индексов Вайберга (табл. 1) свидетельствует о том, что полимеризационная способность МАК во всех комплексах практически одинакова. Однако циклическое строение димера МАК может повлиять на кинетические параметры полимеризации. Учитывая полярность растворителя и концентрацию мономера в реакционной смеси, можно на основании представленных в настоящей работе результатов теоретически предсказать поведение полимеризующейся системы МАК – ДЭА – растворитель.

Экспериментальные данные табл. 3 о составе мономерной смеси, полученные с помощью ИК-спектроскопии, позволили проанализировать активность каждой конкретной полимеризующейся системы. Так, в диоксане при концентрации $[МАК+ДЭА]=20$ вес. % и соотношении $[МАК] : [ДЭА]=2,3$ присутствуют комплексы $МАК\cdot ДЭА$ (IV) и $МАК\cdot диоксан$ (V), причем можно считать, что концентрации комплексов IV и V близки. При образовании комплекса $МАК\cdot ДЭА$ возрастает полярность связей $-O-H$ и $-C=O$ по сравнению с мономерной МАК, связь же $-C=C-$ становится менее полярной (табл. 2). В комплексе V, наоборот, полярность двойной связи возрастает $|\Delta q_{c=c}|=0,0215$, т. е. МАК в комплексе V обладает более высокой полимеризационной способностью, чем МАК·ДЭА. Это также подтверждает значение индекса Вайберга (табл. 1). В толуоле для аналогичных концентрационных соотношений получено, что для циклического димера МАК характерна большая полимеризационная способность, чем для димерного комплекса $2МАК\cdot ДЭА$. $|\Delta q_{c=c}^{II}|=0,0243$, а $|\Delta q_{c=c}^{III}|=0,0229$. С уменьшением отношения $[МАК] : [ДЭА]$, т. е. с увеличением

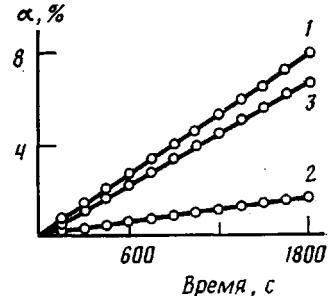


Рис. 2. Кинетика полимеризации $[МАК+ДЭА]=25$ об. % в толуоле (1, 2), диоксане (3) при мольных соотношениях $[МАК] : [ДЭА]=2, 3$ (1, 3) и 1 (2)

Таблица 2

Полярность связей $-O-H$, $-C=O$, $-C=C-$ в комплексах МАК $| \Delta q |$

Тип связи	Значение $ \Delta q $ в комплексе						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
$-O-H$	0,4500	0,5579	0,6804	0,5729	0,5337	0,5362	0,5735
$-C=O$	0,7409	0,7869	0,8084	0,7624	0,7423	0,7755	0,8064
$-C=C-$	0,0157	0,0243	0,0229	0,0143	0,0215	0,0277	0,0224

Таблица 3

Состав реакционной смеси МАК – ДЭА – растворитель по данным ИК-спектроскопии
([МАК+ДЭА]=20 вес. %)

Растворитель	Мольное соотношение [МАК] : [ДЭА]	Содержание МАК в комплексах, %			
		IV	V	II	III
Диоксан	2,3	57	43	–	–
Толуол	2,3	–	–	15	85
»	1,0	5	–	–	95

содержания ДЭА в системе, МАК оказывается связанный с ДЭА в комплексы III и IV, и (хотя индексы Вайберга у них равны $W_{C=C}^{III}=W_{C=C}^{IV}$) более полимеризационноспособным в данной системе является комплекс III, поскольку $|\Delta q_{C=C}^{III}| > |\Delta q_{C=C}^{IV}|$. Полученные кинетические зависимости (рис. 2) подтверждают правильность теоретических рассуждений. Скорость полимеризации МАК в толуоле при $[МАК] : [ДЭА] = 1$ ниже, чем при $[МАК] : [ДЭА] = 2, 3$, вследствие снижения полимеризационной способности МАК. При сопоставлении зависимостей конверсии α МАК от времени при одних и тех же концентрационных соотношениях в толуоле и диоксане можно отметить, что в димеризованной форме МАК более активна и, следовательно, скорость полимеризации МАК в толуоле несколько выше, чем в диоксане. В водных растворах вследствие диссоциации образующихся комплексов на ионы невозможно было провести количественную идентификацию мономерных смесей. Хотя теоретически по данным квантово-химических расчетов можно оценить активность недиссоциированных молекул МАК при полимеризации в воде и сделать вывод о том, что комплекс МАК·2H₂O активнее, чем МАК·ДЭА·H₂O. $|\Delta q_{C=C}^{VI}| = 0,0277$; $|\Delta q_{C=C}^{VII}| = 0,0224$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молекулярные взаимодействия. М., 1984. С. 600.
2. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 256.
3. Кузнецов Н. А., Смолянский А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 5. С. 335.
4. Гусакова Г. В., Денисов Т. С., Смолянский А. Л., Шрайбер В. М. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 5. С. 1065.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. С. 520.
6. Гальперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Моисеев В. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 384.
7. Баландина В. А., Гуревич Д. Б., Клещева М. С., Николаева А. П., Никитина В. А., Новикова Е. М. Анализ полимеризационных пластмасс. М.; Л., 1965. С. 512.

8. Bolton K., Lister D. G., Sheridan J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1974. V. 70. № 1. P. 413.
9. Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И. Определение ионометрического строения молекул. Л., 1978. С. 224.
10. Макушка Р. Ю., Баёрас Т. И., Шулкус Ю. К., Болотан А. Б., Роганова З. А., Смолянский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 567.
11. Громов В. Ф., Хомиковский П. М. // Успехи химии. 1979. Т. 46. № 11. С. 1943.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27.09.88

УДК 541.64:536.6:539.26

**Б. А. Брисман, В. Н. Рогова, В. Я. Дударев,
А. И. Нойфех**

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

При исследовании кристаллической структуры ПТФЭ методом рентгеноструктурного анализа происходит облучение образцов дозами 0,1–1 кГр рентгеновского излучения в зависимости от экспозиции. Облучение ПТФЭ малыми дозами как рентгеновского, так и γ -излучения ^{60}Co приводит к существенному росту кристалличности, регистрируемому ДСК, но не рентгеновским методом. Полагают, что причиной наблюдаемого различия является регистрация методом ДСК только термодинамически стабильных кристаллов, а рентгеновским методом – суммарного отклика от кристаллической и паракристаллической фаз.

Использование методов рентгеноструктурного анализа (РСА) и ДСК для определения кристаллической структуры и степени кристалличности различных, в частности полимерных, материалов традиционно. Нами оба метода применялись одновременно при исследовании радиационных эффектов в ПТФЭ. Сопоставление полученных результатов привело к неожиданным выводам, что является предметом нашего сообщения.

Исследовали пленку фторпласта-4 (ГОСТ 10007-80) толщиной 100 и 50 мкм. Пленку облучали γ -квантами ^{60}Co при мощности поглощенной дозы 6 Гр/с вплоть до дозы 300 кГр при 333 К (здесь и далее значения поглощенных доз даются для воды). Степень кристалличности методом РСА определяли на рентгеновской установке ДРОН-2 при рассеянии CuK_α -излучения в области больших углов в режиме съемки $U=30$ кВ, $I=30$ мА. Для уменьшения влияния текстуры пленки степень кристалличности определяли в условиях непрерывного вращения образца в его собственной плоскости. Степень кристалличности методом ДСК определяли в калориметре ДСМ-2 при скорости сканирования 12,5 К/мин. Температуру плавления ΔH исходного ПТФЭ принимали равной 82 Дж/г [1]. Эта величина рекомендована для банка данных макроскопических термодинамических свойств линейных макромолекул, будучи ниже значения ΔH , полученного в работе [2], на 24% и выше значения ΔH , рекомендуемого в работе [3], на 23%.

По многочисленным литературным данным, значения кристалличности образцов ПТФЭ составляют 50–90% [4, 5]. По данным работы [1], для образцов ПТФЭ различной ММ степень кристалличности, определенная методом ДСК, составила 33–66%, а для образцов с $M > 10^7$ — ~100% (методы РСА, ИК-спектроскопии и ЯМР).

Для наших исходных образцов были получены следующие значения массовой степени кристалличности $X=26$ (метод ДСК) и 68% (метод РСА). Указанное различие (в ~2,6 раза) потребовало детальной провер-