

УДК 541.64:536.4

© 1990 г. В. В. Зуев, Л. А. Шибаев, Н. Г. Степанов,
Н. А. Соловская, А. В. Бурыко

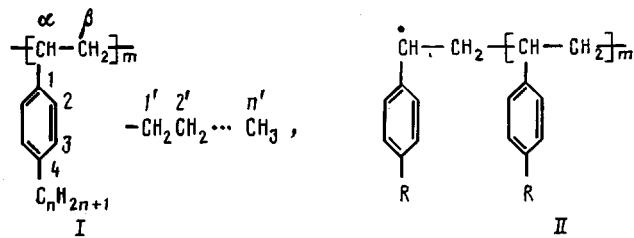
**ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИЧИНА ЭФФЕКТА ЧЕТНОСТИ
И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЕ В ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ
РЯДА ПОЛИ-4-*n*-АЛКИЛСТИРОЛОВ**

С помощью масс-спектрометрического термического анализа и УМР-спектроскопии исследован ряд поли-4-*n*-алкилстиролов (от метил- до *n*-децил-). В распределении электронной плотности в бензольном кольце проявляется эффект четности в зависимости от числа углеродных атомов в алкильном фрагменте. Эффект четности обнаружен и в отношении термостабильности исследованных полимеров. Высказаны предположения о связи этих явлений.

Эффект четности физических свойств (например, температуры плавления, температуры изотропизации для ЖК-соединений) как полимеров, так и низкомолекулярных соединений в зависимости от числа метиленовых групп в алкиленовом фрагменте хорошо известен [1]. Обычно его связывают с конформационными различиями в алкиленовом фрагменте, содержащем четное и нечетное число углеродных атомов [2], что и приводит к соответствующим изменениям физических макросвойств. Однако целый ряд свойств, например эффект четности в смене типов мезофаз у ЖК-соединений, объяснить при подобном подходе затруднительно.

Нами было высказано предположение, что в ряду алкиленароматических ЖК-полимеров при изменении числа метиленовых групп в алкиленовом фрагменте происходит и изменение в распределении электронной плотности как в алкиленовом фрагменте, так и на смежных с ним участках цепи макромолекулы. Эти изменения подчиняются эффекту четности и могут явиться одной из причин, наряду с конформационными изменениями, обусловливающими эффект четности макросвойств [3]. Эффект четности в распределении электронной плотности был обнаружен для ряда алкиленароматических ЖК-полиэфиров с помощью УМР-спектроскопии [4], УФ- и КР-спектроскопии [5]. Однако четко выявить влияние распределения электронной плотности на такие макроскопические свойства полимеров, как, например, температура плавления, было затруднительно, и поэтому участие этого фактора в эффекте четности может вызывать сомнения.

Известно, что электронные факторы обычно более четко проявляются в химических свойствах полимеров, например в их термостабильности. В области повышенных температур конформационные свойства алкиленовых фрагментов усредняются, в то же время распределение электронной плотности меняется мало. Поэтому цель данной работы — исследование термостабильности ряда поли-4-*n*-алкилстиролов.



Синтез поли-4-*n*-алкилстиролов (характеристическая вязкость 0,5–0,9 дL/g, $\bar{M}_w=5\cdot10^5-10^6$) описан ранее [6]. УМР-спектры полимеров записаны для 10–15%-ных растворов полимеров с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта в бензоле-*d*₆ на приборе «Bruker AC 200» (50,3 МГц).

Термическую деструкцию полимеров исследовали методом масс-спектрометрического термического анализа (МТА) [7] на масс-спектрометре MX-1320 при скорости подъема температуры 0,5 и 6 К/мин. Образец нагревали в вакууме $10^{-6}-10^{-7}$ мм рт. ст. Текущую температуру образцов определяли по внутренней термопаре, на конце которой с помощью алюминиевой фольги закрепляли образец весом ~0,1 мг. Масс-спектры выделяющихся продуктов регистрировали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ с помощью светолучевого осциллографа с интервалом 1–3 мин.

Результаты исследования полимеров I методом УМР-спектроскопии приведены в таблице. Сигналы атомов 2 и 3 закрываются сигналом растворителя. Полимеры I являются атактическими [6], поэтому сигнал β-углеродного атома размыт. Сигналы атомов 1 и 4 полимера I (*n*=10) не удается точно выделить среди фонового шума, поэтому данные для этого полимера в таблице не приведены.

Известно, что значение хим. сдвига δ пропорционально электронной плотности на соответствующем углеродном атome [8]. Как видно из рис. 1, величина δ, а следовательно, и электронная плотность на углеродном атоме 1 алтернирует в зависимости от числа углеродных атомов в алкильном фрагменте, причем электронная плотность на атоме 1 выше в случае нечетного числа углеродных атомов в алкильном фрагменте.

Известно, что термодеструкция ПС происходит по механизму деполимеризации, ее скорость определяется количеством образовавшихся радикальных центров [9], так что естественно ожидать, что чем более стабилен образующийся при этом на конце полимерной цепи радикал II, тем ниже свободная энергия этого процесса, и следовательно при меньшей температуре он будет происходить. Радикал II тем стабильнее, чем меньше электронная плотность на атоме 1, следовательно, полимеры I с четным числом углеродных атомов в алкильном фрагменте должны обладать большей устойчивостью к процессу деполимеризации.

Термические превращения для поли-4-*n*-алкилстиролов (на примере поли-4-метилстирола) носят более сложный характер по сравнению с тем, что происходит с ПС [10–12]. В частности, было показано, что подобные полимеры склонны к образованию при нагревании трехмерных сеток (при $T>200^\circ$), так что при изотермическом нагревании в замкнутом объеме наблюдаются два основных процесса – деполимеризация и спшивание с образованием трехмерной сетки. Эти процессы могут быть разделены по времени и температуре, а могут происходить одновременно, в зависимости от условий проведения эксперимента. При исследовании других поли-4-алкилстиролов было установлено, что в случае поли-4-этилстирола и поли-4-изопропилстирола также могут образовываться спицовые структуры, а для поли-4-трет-бутилстирола, у которого отсутствует атом водорода в бензильном положении, образование трехмерной сетки не происходит [11].

Проведение подобного исследования в изотермическом режиме даже для одного полимера весьма трудоемко. Поэтому в качестве экспресс-метода оценки относительной термостабильности полимеров I и установления особенностей их термического поведения был выбран метод МТА,

Данные УМР (δ, м. д.)

АТОМ	Значения δ (м. д.) при количестве углеродных атомов в алкильном фрагменте, равном									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
α	40,62	40,66	40,66	40,74	40,80	40,80	40,70	40,77	40,76	
1	142,92	143,22	143,28	143,23	143,29	143,23	143,28	143,20	143,29	
4	134,92	141,41	139,81	140,07	140,16	140,06	140,13	140,13	140,14	
1'	21,13	28,89	38,10	35,79	36,10	36,20	36,21	36,22	36,17	
<i>n</i> '	21,13	16,01	14,12	14,27	14,36	14,41	14,41	14,39	14,39	
<i>n</i> -1	–	28,89	25,03	22,85	23,02	23,12	23,15	23,15	23,10	

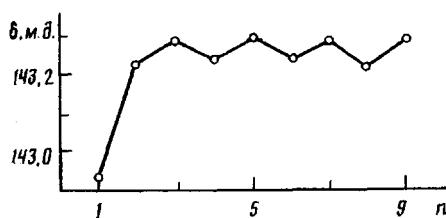


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость хим. сдвига атома 1 от числа n углеродных атомов в алкильном фрагменте

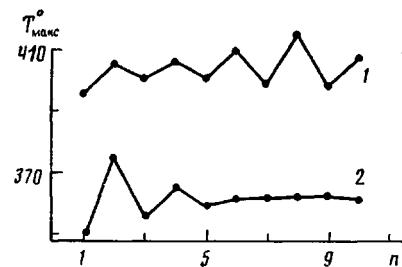
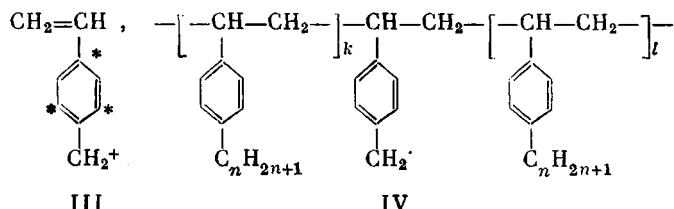


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость T_{\max} от числа n углеродных атомов в алкильном фрагменте при скорости нагревания 6 (1) и 0,5 К/мин (2)

причем в отличие от изотермического нагревания в замкнутом объеме при динамическом нагревании в вакууме весь полимер превращался в газообразные продукты.

При анализе масс-спектров соединений, образующихся при термодеструкции полимеров I, можно выделить две области термических превращений: область до 300° , в которой практически не наблюдаются продукты деполимеризации (отсутствует пик молекулярного иона мономера), но присутствуют осколочные ионы с $M=71, 57, 43$ и др., а также кислородсодержащие ионы с $M=44, 28, 18, 17$, и область выше 300° , где преимущественно наблюдаются продукты деполимеризации. Интенсивность пика молекулярного иона мономера во всех случаях составляет $\sim 30\%$ от наиболее интенсивного пика, который во всех случаях принадлежит одному и тому же иону III с $M=117$.



Интенсивность пиков, расположенных между пиками молекулярного иона мономера и иона III, незначительна. Легко видеть, что ион III является энергетически наиболее выгодным продуктом (большая делокализация заряда указана звездочками) взаимодействия мономера, образующегося при деполимеризации полимеров I, и прочих фрагментарных ионов и радикалов, образующихся в процессах термодеструкции.

В качестве характеристики термостабильности была выбрана температура T_{\max} , отвечающая максимуму на температурной зависимости интенсивности пика молекулярного иона мономера, т. е. температура максимальной скорости деполимеризации. Такой способ оценки термостабильности представляется более корректным, чем определение термостабильности по температуре начала деструкционных процессов, и позволяет определить эту характеристику методом МТА с точностью до 1° .

Результаты измерений представлены на рис. 2. Следует отметить, что увеличение скорости нагревания от 0,5 до 6 К/мин приводит к существенному изменению T_{\max} для всех полимеров I. Это типично для параметров термодеструкции, полученных в условиях динамического нагревания полимеров любого класса. Так, T_{\max} для ПС, термическое разложение которого не сопровождается образованием спивок, для указанных скоростей имеет значения 343 и 388° соответственно. Время, в течение которого полимер находится в области структурирования ($\geq 200^{\circ}$ при нагревании со скоростью 0,5 К/мин в ~ 10 раз больше, чем при скорости нагревания 6 К/мин. Следовательно, можно ожидать более густой спив-

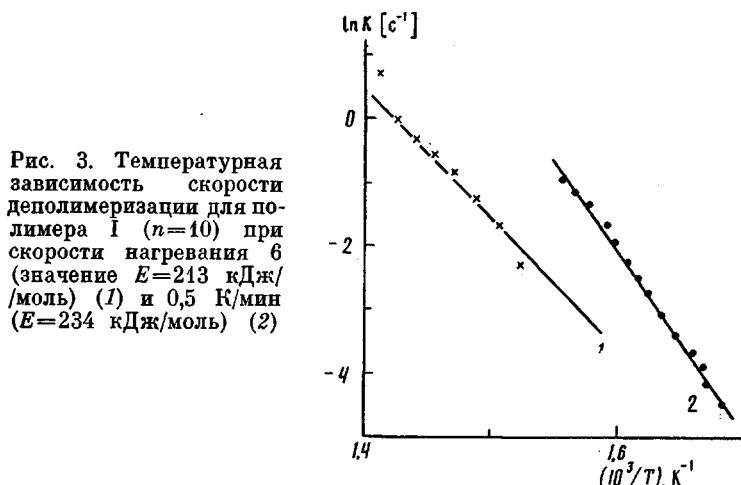


Рис. 3. Температурная зависимость скорости деполимеризации для полимера I ($n=10$) при скорости нагревания 6 (значение $E=213$ кДж/моль) (1) и 0,5 К/мин ($E=234$ кДж/моль) (2)

ки при малых скоростях нагревания. Действительно, если определить энергию активации деполимеризации E по температурной зависимости константы скорости образования мономера (рис. 3), то для скорости нагревания 0,5 К/мин она оказывается на ~ 20 кДж/моль больше, чем для скорости нагревания 6 К/мин, для каждого из членов гомологического ряда, причем известно, что энергия активации этого процесса больше для сшитого полимера [10].

Как видно из рис. 2, T_{\max} , а значит термостабильность полимеров I, проявляет четкий эффект альтернации в зависимости от числа углеродных атомов в алкильном фрагменте при скорости нагревания 6 К/мин. Учитывая, что речь идет о линейном полимере, можно утверждать, что его термостабильность целиком определяется склонностью к деполимеризации, а значит стабильностью радикала II, и таким образом наглядно проявляется влияние электронных факторов (распределения электронной плотности), как одной из причин эффекта четности макроскопических свойств полимера. Большая термостабильность полимеров I по сравнению с ПС связана с дестабилизирующим влиянием алкильного заместителя, обладающего положительным индуктивным эффектом, на радикал II.

Из рис. 1 видно, что значение δ атома 1 поли-4-метилстирола выпадает из общей зависимости. Объяснить это не удается.

Если вновь обратиться к рис. 2, то можно видеть, что при скорости нагревания 0,5 К/мин для первых членов ряда также наблюдается альтернация термостабильности, однако зависимость T_{\max} от n становится пологой, начиная с $n=5$. Такое изменение термостабильности в гомологическом ряду можно объяснить следующим образом: действуют те же факторы, что и при нагревании со скоростью 6 К/мин, однако к ним добавляются процессы структурирования полимеров, причем чем более плотная сшивка полимера I, тем выше его термостабильность. Известно, что за процессы сшивания для первых членов ряда I отвечают макрорадикалы IV, которые возникают в ходе взаимодействия первичных радикалов, образовавшихся при нагревании в ходе разрушения слабых связей (например, перекисных группировок, о существовании которых свидетельствуют кислородсодержащие ионы, фиксируемые в масс-спектрах полимеров I и атакующих бензильное положение макромолекулы с отрывом водорода или алкильного радикала. Радикалы IV относительно стабильны, и их последующая рекомбинация приводит к образованию сшитого полимера [10, 12]. Понятно, что чем более стабилен образующийся радикал IV, тем большее степень сшивки соответствующего полимера I. Радикал IV тем более стабилен, чем больше делокализован электрон радикального центра (атомы бензольного кольца, на которых он делокализуется, указаны звездочками), а делокализация пропорциональна электронной плотности на соответствующих углеродных атомах: чем

меньше электронная плотность, тем степень делокализации выше, следовательно, стабильность радикала IV должна симбатно меняться со стабильностью радикала II, что объясняет наблюданную зависимость термостабильности для первых членов ряда полимеров I.

Известно, что для ароматических циклов, имеющих алкильные боковые цепи, бензильное положение не всегда наиболее предпочтительно для атаки радикала [14]. В ряде случаев быстрее происходит атака в алкильную цепь, и получившийся радикал может стабилизироваться путем перегруппировки в третичный, а не в бензильный радикал, причем эти радикалы оказываются наиболее стабильными [15], а следовательно, также участвуют в процессах структурирования. Это изменение механизма получения спиральных полимеров приводит, вероятно, к получению полимеров I ($n \geq 5$) с одинаковой примерно степенью спиральности, а следовательно, с примерно одинаковой термостабильностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ober Ch. K., Jin J.-I., Lenz R. W. // Advances. Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 103.
2. Luckhurst G. R. // Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers/Ed. by Chapoy L. L. 1985. P. 105.
3. Зуев В. В. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1988. 111 с.
4. Зуев В. В., Елкин А. Ю., Грибанов А. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 780.
5. Зуев В. В., Денисов И. Г., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1056.
6. Андреев Д. Н., Соловская Н. А., Захаров С. К., Лукьяшина В. А., Федорова Г. Н. // Пласт. массы, 1984. № 2. С. 58.
7. Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Жукова Т. И., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2543.
8. Lauterbur P. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 8. P. 1838.
9. Cameron G. G., Kerr G. P. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 2. P. 423.
10. Schröder U. K. O., Ederer H. J., Ebert K. H. // Makromolek. Chem. 1987. B. 188. № 5. S. 561.
11. Malhotra S. L., Lessard P., Minh L., Blanchard L. P. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 6. P. 915.
12. Schröder U. K. O. // Makromolek. Chem. 1987. B. 188. № 11. S. 2775.
13. Breitmaier E., Voelter W. ^{13}C NMR Spectroscopy. Weinheim, 1978. 344 s.
14. Марч Дж. Органическая химия. Т. 3. М., 1987. С. 64.
15. Марч Дж. Органическая химия. Т. 4. М., 1988. С. 124.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.07.89

V. V. Zuev, L. A. Shibaev, N. G. Stepanov, N. A. Solovskaya,
A. V. Buryko

ELECTRONIC REASON OF THE EVENNESS EFFECT AND ITS MANIFESTATION IN THERMAL STABILITY OF POLY-4-*n*-ALKYLSTYRENES RANGE

Summary

The range of poly-4-*n*-alkylstyrenes (from methyl- up to *n*-decyl-) has been studied by mass spectrometric thermal analysis and CMR spectroscopy methods. The evenness effect is manifested in the electronic density distribution in the benzene ring depending on the carbon atoms number in the alkyl fragment. This effect is observed also in thermal stability of polymers under study. The relation between these phenomena is assumed.