

Авторы выражают благодарность Г. М. Бартеневу за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. М., 1965. С. 204.
2. *Светлов И. Л., Епишин А. И., Кривко А. И., Самойлов А. И., Одинцов И. Н., Андреев А. П.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1372.
3. *Микитишин С. И.* // Физ.-хим. механика материалов. 1982. Т. 18. № 3. С. 84.
4. *Рысюк Б. Д., Носов М. П.* Механическая анизотропия полимеров. Киев, 1978. С. 232.
5. *Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1766.
6. *Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 547.
7. *Сандитов Д. С., Мантагов В. В.* // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 5. С. 699.
8. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М., Мантагов В. В.* // Сб. докл. Всесоюз. семинара «Нелинейные эффекты в кинетике разрушения». Л.: ФТИ АН СССР, 1988. С. 129.
9. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М., Цыдылов Ш. Б.* // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 3. С. 301.
10. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. С. 259.
11. *Годовский Ю. К.* Теплофизика полимеров. М., 1982. С. 280.
12. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 662.
13. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л., 1945. С. 424.
14. *Ферри Дж. Ж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 535.
15. *Аскадский А. А.* Деформация полимеров. М., 1973. С. 448.
16. *Петров В. А., Новак И. И., Якименко И. Ю.* // Сб. докл. Всесоюз. семинара «Нелинейные эффекты в кинетике разрушения». Л.: ФТИ АН СССР, 1988. С. 12.
17. *Хрущев М. М.* // Сб. докл. Всесоюз. семинара «Нелинейные эффекты в кинетике разрушения». Л.: ФТИ АН СССР, 1988. С. 64.
18. *Сорокин В. Е., Перепечко И. И.* // Механика полимеров. 1974. № 1. С. 18.

Бурятский государственный
педагогический институт
имени Доржи Банзарова

Поступила в редакцию
03.04.90

УДК 541.64:543.422.4

© 1990 г. З. С. Нуркеева, В. Б. Голубев, Г. А. Мун,
Д. Б. Шалтыкова, В. Б. Сигитов, Е. Е. Ергожин

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННОЙ И СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ

Механизм формирования макромолекулярной структуры простых виниловых эфиров гликолей под действием γ -излучения исследовали методами ИК-, КР- и ЭПР-спектроскопии. Из количественного анализа ИК- и КР-спектров растворимых и спиртных образцов полимеров следует, что с увеличением поглощенной дозы излучения происходит формирование разветвленной и сетчатой структуры полимеров, связанное с расходом гидроксильных групп макромолекул, сопровождающимся одновременным ростом содержания фрагментов C—O—C. Методом ЭПР на модельных системах с применением спиновой ловушки получена прямая количественная информация о кинетике и механизме протекающих радикальных процессов, в частности, установлено, что возможность образования разветвленной и сетчатой структуры полимеров в значительной степени обусловлена высокой активностью метиленовых групп боковых заместителей макромолекул в реакциях отрыва H-атома.

Новые типы водорастворимых и водонабухающих полимеров получены нами на основе моновиниловых эфиров гликолей и аминоспиртов под действием γ -излучения [1, 2]. Другими методами осуществить синтез

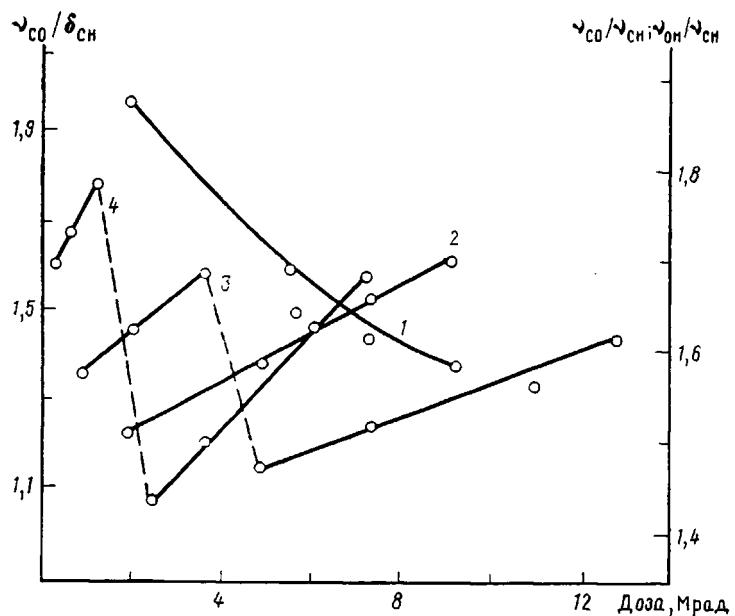


Рис. 1. Зависимость отношений интегральных интенсивностей $v_{\text{OH}}/v_{\text{CH}}$ (1), $v_{\text{CO}}/v_{\text{CH}}$ (2), $v_{\text{CO}}/\delta_{\text{CH}}$ (3, 4) в ИК- (1, 2) и КР-спектрах (3, 4) от поглощенной дозы излучения: 1, 2 – растворимые образцы ПВЭЭГ, полученные в присутствии 30 вес.% воды; 3, 4 – растворимые и спицкие образцы ПВЭЭГ (3) и ПВЭДЭГ (4), полученные в массе

данных полимеров не удается из-за образования полиацеталей в присутствии кислых инициаторов и низкой активности исходных мономеров в радикальной полимеризации.

Учитывая конкретные условия синтеза (γ -излучение) [3] и специфику исходных мономеров, можно полагать, что при формировании структуры растворимых и сетчатых полимеров, образующихся в отсутствие спицующих агентов, существенная роль принадлежит процессам разветвления макромолекул с участием гидроксильных и метиленовых групп боковых заместителей. В данной работе для изучения особенностей механизма этих реакций использованы спектроскопические методы ИК, ЭПР и комбинационного рассеяния (КР).

Синтез растворимых и спицких полимеров полимоновинилового эфира этилен-(ПВЭЭГ) и диэтиленгликоля (ПВЭДЭГ) описан в работе [1, 2]. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20, спектры КР на лазерном КР-спектрометре «Ramanor-HG.2S» (Франция $\lambda=514,5$ нм). Методика эксперимента со спиновой ловушкой, кинетический анализ и оценка точности метода приведены в работах [4, 5].

Для выяснения роли OH-групп в процессах разветвления и образования поперечных связей при радиационной полимеризации были исследованы изменения в ИК-спектрах растворимых полимеров и в КР-спектрах растворимых и спицких образцов ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ, полученных при различных поглощенных дозах излучения D . При этом в ИК-спектрах были использованы полосы v_{CH} (2877 см^{-1}), $v_{\text{C}-\text{O}}$ ($1000–1150 \text{ см}^{-1}$), v_{OH} ($3400–3700 \text{ см}^{-1}$); в КР-спектрах δ_{CH} (1465 см^{-1}) и $v_{\text{C}-\text{O}}$ ($1000–1150 \text{ см}^{-1}$) и проанализировано изменение отношений интегральных интенсивностей $v_{\text{OH}}/v_{\text{CH}}$, $v_{\text{C}-\text{O}}/v_{\text{CH}}$ и $v_{\text{C}-\text{O}}/\delta_{\text{CH}}$ в зависимости от D .

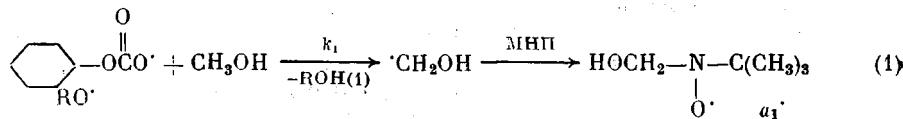
Из рис. 1 видно, что с увеличением поглощенной дозы в ИК-спектрах растворимого ПВЭЭГ наблюдается уменьшение содержания OH-групп (кривая 1), что сопровождается одновременным увеличением C–O–C-фрагментов (кривая 2). В КР-спектрах растворимых и спицких образцов ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ с увеличением D происходит смещение максимума

широкой полосы валентных колебаний связей С—О—С (1000 — 1150 см $^{-1}$) в высокочастотную область, что можно объяснить удлинением боковых цепей, включающих фрагменты С—О—С. Это находится в хорошем соответствии с данными, полученными при спектроскопическом исследовании модельных соединений — моновиниловых эфиров этилен-, диэтилэн- и триэтиленгликолей.

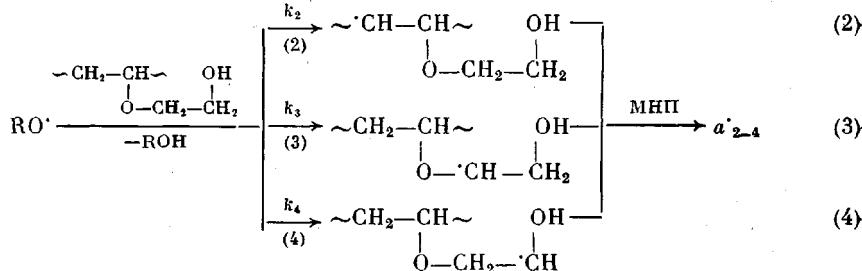
Анализ КР-спектров полимеров показал, что содержание связей С—О—С как в растворимых, так и в спищих образцах ПВЭЭГ (кривая 3) и ПВЭДЭГ (кривая 4) с ростом дозы облучения возрастает. Разрыв на кривой зависимости $v_{\text{C}-\text{O}}/\delta_{\text{CH}}$ от D отражает переход от растворимых к спищим образцам и связан с различной колебательной способностью связей в их структуре. Из сопоставления кривых 3 и 4 на рис. 1 видно, что процессы разветвления и спивки, сопровождающиеся увеличением содержания фрагментов С—О—С вследствие расхода ОН-групп в полимерах для ПВЭДЭГ протекают более интенсивно по сравнению с ПВЭЭГ. Это подтверждается данными золь — гель-анализа, из которых следует, что образование гель-фракции для ПВЭДЭГ наблюдается при меньших дозах D .

Количественная оценка вклада метиленовых групп в процесс формирования структуры ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ была проведена методом спиновой ловушки, позволяющим получать прямую информацию о кинетике и механизме радикальных процессов [5, 6], путем изучения активности этих полимеров в реакциях отрыва Н-атома по методике работ [4, 5] на модельных системах низкомолекулярный циклогексилоксикарбоксильный радикал RO^{\cdot} — полимер. В качестве спиновой ловушки использовали 2-метил-2-нитрозопропан (МНП), быстро присоединяющий активные радикалы с образованием стабильных спиновых аддуктов, спектр ЭПР которых зависит от природы захваченных радикалов.

На рис. 2 приведен спектр ЭПР спиновых аддуктов, образующихся при термораспаде инициатора дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) в метанольном растворе ПВЭЭГ и МНП. Триплет триплетов ($A_N=14,4$ Э, $A_{\text{H}}^{\beta}=4,8$ Э, $g=2,0058$) принадлежит аддукту (a_1^{\cdot}) МНП с α -гидроксиметильным радикалом, образующимся по реакции



Появление в спектре триплета дублетов ($A_N=14,0$ Э, $A_{\text{H}}^{\beta}=1,5$ Э, $g=2,0059$) связано с образованием спин-меченого полимера и относится к аддуктам a_{2-4}^{\cdot} МНП с возникающими в результате реакций (2) — (4) макрорадикалами, у которых неспаренный электрон локализован на атоме углерода СН-группы



При добавлении осадителя (ацетона) спин-меченный полимер выпадает в осадок, подвижность звеньев резко снижается и вместо хорошо разрешенного спектра (триплета дублетов) возникает обычный анизотропный триплет, характерный для нитроксильных сильно заторможенных радикалов. При последующем растворении в метаноле спин-меченный

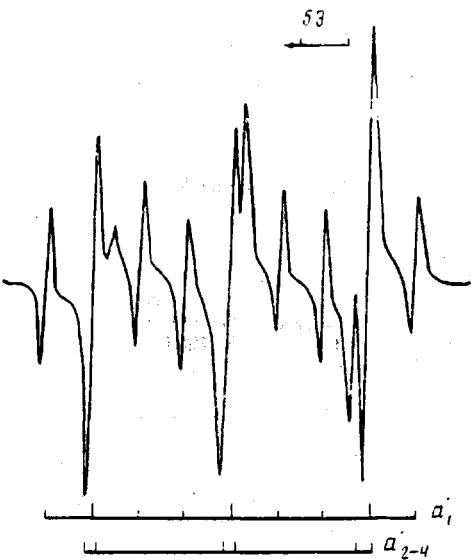


Рис. 2. Спектр ЭПР аддуктов МНП с α -гидроксиметильным радикалом a_1 и макрорадикалами ПВЭГР a_{2-4} в метаноле; [ЦПК]=1 вес.%; [ПВЭГР]=13,2 вес.%, [МНП]=0,1 вес.%; 25°

полимера хорошо разрешенный спектр восстанавливается. Так как в рассмотренной системе с реакциями (2)–(4) конкурирует реакция (1), последняя может служить в качестве внутреннего эталона для оценки реакционной способности ПВЭГР по отношению к RO^\cdot . Константа скорости данной реакции k_1 , равная $2,1 \cdot 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, была найдена экспериментально по методике работы [4]. Аддукты МНП с макрорадикалами, возникающими в результате реакций (2)–(4), имеют спектры ЭПР с очень близкими параметрами, и разделить их количественно не удалось. Зная скорости накопления аддуктов a_1 и a_{2-4} и пользуясь уравнением, аналогичным приведенному ранее в работе [4], определили суммарную кинетическую константу $k_{2-4}=k_2+k_3+k_4$ для ПВЭГР, оказавшуюся равной $1,6 \cdot 10^2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Для ПВЭДГР k_{2-4} , найденная таким же образом, равна $4,3 \cdot 10^2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, т. е. этот полимер проявляет в ~3 раза большую активность по сравнению с ПВЭГР.

Для выявления наиболее вероятного пути взаимодействия RO^\cdot с макромолекулами ПВЭГР и ПВЭДГР были определены константы взаимодействия RO^\cdot с гексаном (модель реакции (2)), диэтиловым эфиром (модель реакции (3)) и этанолом (модель реакции (4)), соответственно равные 12; 780; 170 $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Следовательно, на основании полученной прямой количественной информации можно считать, что RO^\cdot при взаимодействии с макромолекулами ПВЭГР и ПВЭДГР атакует в основном боковые заместители, а отрыв Н-атома от основной цепи протекает с очень малой скоростью.

Таким образом, результаты исследований, проведенных методами ИК-, КР- и ЭПР-спектроскопии, позволяют полагать, что рост ММ полимеров с увеличением D и формирование в дальнейшем сшитых структур под действием γ -излучения в значительной степени обусловлены реакциями разветвления вследствие отрыва Н-атома от CH_2 или ОН-групп боковых заместителей макромолекул. С увеличением длины бокового заместителя в молекуле исходного мономера роль этих реакций возрастает. Это подтверждается результатами настоящей работы, а также данными, свидетельствующими о более разветвленной структуре водорастворимого

ПВЭДЭГ по сравнению с ПВЭЭГ, полученными ранее методом малоуглового рассеяния и вискозиметрии [7].

Авторы благодарят Н. А. Платэ за замечания, высказанные при обсуждении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нуркеева З. С., Шайхутдинов Е. М., Сеитов А. З., Сайкиева С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 932.
2. Альбазаров Б. Ш., Нуркеева З. С., Мун Г. А., Аминова Г. П., Адильгереева Л. Х., Сигитов В. Б., Алиев М. А., Иоффе Л. Д. // Тез. докл. VIII Всесоюз. науч. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Киев, 1989. С. 169.
3. Белевский В. Н. // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. № 1. С. 3.
4. Голубев В. Б., Мун Г. А., Зубов В. П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 6. С. 592.
5. Голубев В. Б., Мун Г. А., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 383.
6. Зубарев В. Е., Белевский В. П., Бугаенко Л. Т. Успехи химии. 1979. Т. 48. № 8. С. 1361.
7. Нуркеева З. С., Касаинин В. Н., Ивлева Е. М., Дауренбекова Г. Б., Легкунец Р. Е., Сигитов В. Б., Ергожин Е. Е. // Высокомолек. соед. Б. Т. 32. № 4. С. 289.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.04.90