

состоиний снижаются и возрастает концентрация МЦ, обусловливающих появление сигнала ЭПР вследствие электронных переходов между молекулами вещества. При достаточно сильных межмолекулярных связях, возникающих в веществах с ТТО $\geqslant 500^\circ$, уровни полярных состояний совпадают с невозбужденным уровнем, и магнитное состояние становится основным. Адсорбированные молекулы электроноакцепторных газов, частично оттягивая неспаренные электроны, уменьшают интенсивность сигнала ЭПР. Адсорбированные атомы аргона, наоборот, способствуют локализации неспаренного электрона.

Изменение σ полимера в процессе термообработки в работе [5] объясняется образованием графитизированных фрагментов с металлической проводимостью, причем перенос носителей заряда осуществляется прыжками между этими графитизированными участками. Сравнительно высокие значения сопротивления исследованных веществ, несмотря на наличие участков с высокими значениями электропроводности, можно объяснить слабым сопряжением полимерной цепи из-за неплоскостного расположения антраценовых звеньев [2, 6]. Таким образом, под действием кислорода воздуха и других газов претерпевают изменение как электропроводность, так и спектры ЭПР термообработанной системы ПАНА. Идентичность характера изменения этих параметров под действием адсорбции различных газов указывает на общность природы части магнитных центров и центров зарождения носителей заряда в этих веществах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магрупов М. А. // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 11. С. 2106.
2. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2429.
3. Магрупов М. А., Юнусов А. Х., Гафуров Х. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 381.
4. Бендерский В. А., Блюменфельд Л. А., Приступа А. И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 171.
5. Ueno H., Yoshino K. // J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55, № 12. P. 4382.
6. Schopov J., Kossmehle G. // Polymer Commun. 1987. V. 28, № 1. P. 34.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19.06.89

УДК 541.64:547.556.7

© 1990 г. Н. Р. Аванесова, Р. З. Александян, С. С. Степанян,
Б. И. Лигоноцкий

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННЫХ, МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИОКСИАРИЛЕНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ РЕАГЕНТОМ (НА ПРИМЕРЕ СОЛИ АРИЛДИАЗОНИЯ)

На примере полифенола и поли-β-нафтоля установлено, что увеличение ММ полимеров с системой сопряжения сопровождается увеличением силы предельного тока полярографического титрования, интенсивности ЭПР-спектров, скорости реакции с бис-диазотированным бензидином с одновременным уменьшением коэффициента экстинкции водно-щелочных растворов полимеров. Реакция полиарилирования протекает по радикальному механизму, включающему в качестве лимитирующей стадии акт одноэлектронного переноса.

Наличие в ароматических полимерах с системой сопряжения (ПСС), например в полиоксиариленах (ПОА), гидроксильных групп вносит значительный вклад в межмолекулярное взаимодействие макромолекул, увеличивая в то же время растворимость последних в водно-щелочных

растворах и других полярных растворителях. Выявленный ранее [1] механизм взаимодействия ПОА с солями арилдиазония дает основание предположить, что скорость и направление реакции должны зависеть от склонности к комплексообразованию указанных реагентов, легкости передачи электронов от ПОА на диазокатион и времени выхода реагентов из клетки.

Данное сообщение посвящено изучению взаимосвязи молекулярно-массовых, спектральных и полярографических характеристик ПОА с кинетическими параметрами их взаимодействия с электрофильным реагентом — хлоридом дифенил-1,4-бис-диазония.

В качестве ПОА использовали образцы поли- β -нафтола (ПН), полученные по методике работы [1] за разное время дегидрополиконденсации β -нафтола, а также фракций полифенола (ПФ), полученного полирекомбинацией фенола [1]. ПФ фракционировали дробным осаждением из растворов в ацетоне гексаном в среде инертного газа. Молекулярные характеристики ПОА приведены в таблице.

Молекулярные характеристики и значения гидроксильных чисел (ГЧ) исследованных ПОА

| ПОА | Время синтеза, ч | Содержание фракций, % | \bar{M}_w^* | \bar{M}_n^* | ГЧ **, % |
|------|------------------|-----------------------|---------------|---------------|------------|
| ПН-1 | 4 | — | 1290 | 990 | 11,3(11,8) |
| ПН-2 | 7 | — | 1860 | 1560 | 11,2 |
| ПН-3 | 14 | — | 1940 | 1640 | 11,4 |
| ПН-4 | 18 | — | 2000 | 1680 | 11,0 |
| ПН-5 | 21 | — | 2100 | 1740 | 11,1 |
| ПФ-1 | — | 27 | 750(1185) | 650(910) | 18,0(18,1) |
| ПФ-2 | — | 22 | 980 | 870 | 17,9 |
| ПФ-3 | — | 10 | 1330 | 1250 | 17,4 |
| ПФ-4 | — | 8 | 1600 | 1480 | 17,5 |
| ПФ-5 | — | 27 | 1730 | 1600 | 17,8 |

* В скобках — значения \bar{M}_w и \bar{M}_n нефракционированного ПФ.

** В скобках — теоретическое значение.

Хлорид дифенил-1,4-бис-диазония получали по известной методике из предварительно очищенного бензидина [2].

Реакцию проводили в реакторе в водной среде при $pH=8,0$, концентрации реагентов $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 295–303 К и объеме реакционной смеси 50 мл. Кинетику реакции изучали волюметрически по выделению азота [3]. Относительная ошибка измерений составляла $\pm 5\%$.

Полярографические исследования ПОА проводили на приборе «Polarograf-60» (ЧССР) при 295 К, $pH=10$, концентрация титруемых соединений 0,1%, объем 10 мл, время каплепадения ртути 3 с, фон — 0,1 н. раствор иодистого тетраметиламмония, интервал полярографирования 0,2–1,2 В, масштаб записи 1/200.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ЭПР-2 (ИХФ АН СССР) в стеклянных ампулах при 295 К по методике, описанной в работе [4]; образцы (10 мг) перед съемкой сушили в вакууме при 13,3 Па и 373 К.

Электронные спектры снимали на автоматическом спектрометре «Specord M-40» (ГДР) при 295 К. Концентрация полимеров и мономеров при разбавлении менялась в пределах $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л в 0,2 н. растворе KOH. Толщина кюветы составляла 10,1 мм.

Проведенные исследования четко указывают на взаимосвязь скорости арилирования ПОА с их молекулярно-массовыми и электронными характеристиками. Наибольший интерес при этом представляют данные полярографического исследования образцов ПОА. Легкость протекания электрохимических процессов определяется прежде всего характером распределения электронной плотности в макромолекуле ПОА.

Индивидуальные фенол и β -нафтоль в указанных условиях не подвергаются электрохимическим превращениям на ртутном электроде [5]. В то же время все образцы исследованных ПОА претерпевают окисли-

тельно-восстановительные превращения и титруются при практически одинаковом значении потенциала полуволны полярографического титрования ($E_{\eta}=0,62 \pm 0,02$ В). Этот факт легко объяснить, если учесть, что в ПОА появляются обратимые окислительно-восстановительные фрагменты. Характер полярографических кривых титрования ПОА соответствует уравнению Гейровского – Ильковича [5]

$$E = E_{\eta} - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{i}{i_d - i},$$

где i_d – величина силы предельного тока для групп, участвующих в окислительно-восстановительных процессах.

Важно, что с увеличением молекулярной массы ПФ и ПН увеличивается i_d , при котором происходит электрохимическое превращение на ртутном капельном электроде (рис. 1, 2).

Установленные факты не являются следствием лишь специфики свойств отдельных молекул ПСС, хотя последние существенным образом отличаются от своих мономерных аналогов (фенола, β -нафтола). С увеличением ММ повышается количество групп, участвующих в окислительно-восстановительных процессах. Установлен также факт образования не разрушаемых полностью ассоциатов, включающих различное число молекул ПОА [1]. Таким образом, становится понятным возрастание полярографической волны с увеличением ММ ПОА.

Взаимосвязь электронных и молекулярно-массовых характеристик подтверждается также данными ЭПР. С увеличением ММ происходит рост относительной интенсивности I спектров ЭПР исследованных полимеров, представляющих собой узкие симметричные синглеты с $\Delta H = -3-4$ Гс и g -фактором, равным 2,0034 (рис. 1, 2).

Электронные спектры водно-щелочных растворов ПОА свидетельствуют о сильном межмолекулярном взаимодействии макромолекул, так как при разбавлении растворов наблюдается отклонение от закона Ламберта – Бера (рис. 3). При разбавлении растворов ПОА увеличивается концентрация «новых» ассоциатов с меньшими размерами. Характерно, что при увеличении ММ ПОА наблюдается уменьшение коэффициента экстинкции (рис. 1, 2) и электронный спектр «размывается», давая при этом «длинноволновый хвост» в области $\lambda < 400$ нм с большим значением оптической плотности (рис. 4). Это особенно ярко выражено для ПН. Однако для каждого вида полимеров основные максимумы поглощения наблюдаются при одинаковых длинах волн: для ПФ при 285 и 240 нм; для ПН при 240, 285 и 340 нм.

Выявленные экспериментальные факты свидетельствуют о сильном межмолекулярном взаимодействии ПОА в растворах, усиливающемся симбатно с увеличением их ММ. Кроме того, большая «размытость» электронных спектров ПФ (рис. 4) подтверждает более сильное межмолекулярное взаимодействие по сравнению с ПН (сторнические затруднения). Следует отметить, что более высокие значения i_d и I ПФ по сравнению с ПН с одинаковыми ММ (для ПФ $I=40$, $i_d=57$, ПН $I=30$, $i_d=50$, $M_w=1600$) подтверждают также факт сильных межмолекулярных взаимодействий в ПФ.

В конечном счете межмолекулярное взаимодействие, зависящее от электронных и молекулярно-массовых характеристик, предопределяет реакционную способность ПОА. В реакциях с электрофильными реагентами, например солью арил-бис-диазония, для ПФ и ПН, мономеры которых не способны к обратимым окислительно-восстановительным превращениям, при переходе от мономера к полимеру изменяется механизм реакции от азосочетания к арилированию [1].

При сравнении кинетических параметров реакции полиарилования ПН и ПФ разных ММ с бис-диазотированным бензидином (хлоридом дифенил-1,4-бис-диазония) обнаружено, что увеличение ММ полимера,

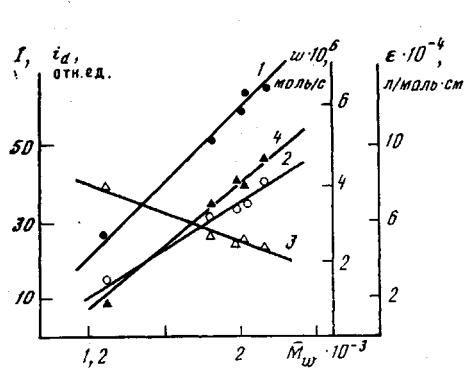


Рис. 1

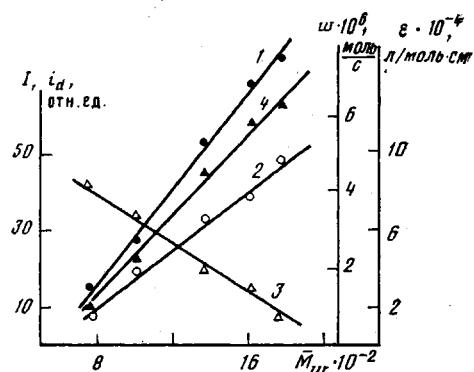


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость I ЭПР-поглощения (1), i_d -полярографического титрования (2), коэффициента экстинкции (3) и скорости реакции с бис-диазотированным бензидином (4) ПН от его ММ

Рис. 2. Зависимость I ЭПР-поглощения (1), i_d -полярографического титрования (2), коэффициента экстинкции (3) и скорости реакции с бис-диазотированным бензидином (4) ПФ от его ММ

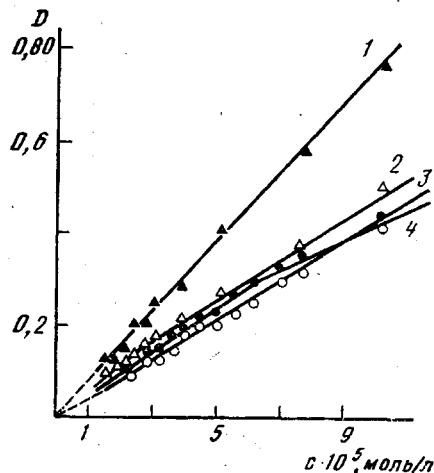


Рис. 3

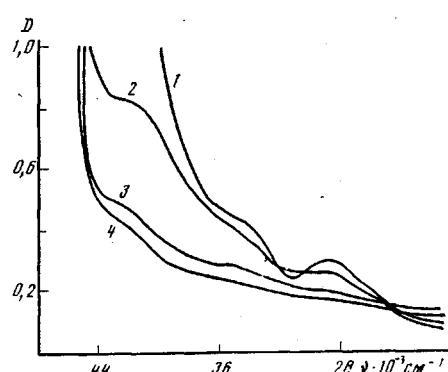


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость оптической плотности водно-щелочных растворов β -нафтола (1), поли- β -нафтола ПН-5 (2), фенола (3) и полифенола ПФ-5 (4) от концентрации мономера или полимера ($\lambda=240$ нм)

Рис. 4. Электронные спектры водно-щелочных растворов ПН-1 (1), ПН-5 (2), ПФ-4 (3) и ПФ-5 (4) при $c=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

сопровождаемое увеличением I , i_d и уменьшением коэффициента экстинкции электронных спектров, приводит к увеличению скорости реакции (рис. 1, 2). Из-за усиления межмолекулярного взаимодействия и уменьшения энергии ионизации при увеличении ММ происходит накопление концентрации парамагнитных центров (увеличение I) и увеличение способности к окисительно-восстановительным превращениям (увеличение i_d). Это облегчает протекание акта одноэлектронного переноса с полиароксильного радикала на катион диазония по сравнению с полимером с меньшим значением ММ.

Тем не менее во всех случаях сохраняется индивидуальная характеристика отдельных звеньев ПСС (E_{h} , ΔH и $\lambda=\text{const}$), и реакция протекает по радикальному механизму, установленному в работе [1].

Таким образом, методом полярографического титрования показано, что ПОА отличается от соответствующих мономеров (фенола и β -нафтола) формированием обратимых окислительно-восстановительных фрагментов в полимерах, содержание которых увеличивается с увеличением ММ при постоянстве полуволны полярографического титрования. Увеличение ММ приводит также к накоплению парамагнитных центров и усилинию межмолекулярного взаимодействия, что способствует более легкому переносу электронов с полиароксильного радикала на катион диазония. Указанные факторы и обусловливают увеличение скорости взаимодействия ПОА с диазосоединениями при увеличении ММ полимера и изменение направления реакции при переходе от мономеров к полимерам.

Проведенные исследования позволяют направленно регулировать создание арилированных производных ПОА, представляющих интерес в качестве моделей ПСС-фрагментов природных гумусов, модификаторов полимерных адгезивов, ингибиторов полимеризации ненасыщенных мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аванесова Н. Р., Александян Р. З., Щучкин М. Н., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1037.
2. Саундерс К. Ароматические диазосоединения и их техническое применение. М., 1938. С. 11.
3. Лиогонький Б. И., Матнишян А. А., Прут Э. В., Берлин А. А. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 65.
4. Навоша Ю. Ю. Дис. ... канд. физ-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982. 127 с.
5. Майрановский С. Г., Страбынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. Л., 1975. С. 152.

Научно-производственное объединение
«Полимерклей»

Поступила в редакцию
22.06.89

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. Н. К. Двояшкин, Е. П. Чирко

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Импульсными методами ЯМР исследовали особенности кристаллизации полиэтиленгликоля $M=2000$ из концентрированных растворов в дейтероацетоне. Показано влияние трансляционного движения кристаллизующихся макромолекул, зависящее от доли низкомолекулярного компонента в системе. Наиболее сильно это влияние в области большого переохлаждения ниже температуры плавления. При малом переохлаждении во всем интервале концентраций кристаллизация полимера из раствора полностью контролируется процессами нуклеации.

Процесс кристаллизации полимеров, особенно олигомеров, из концентрированных растворов, когда небольшие изменения доли низкомолекулярного компонента в системе полимер — растворитель приводят к существенным изменениям ее термодинамических и кинетических характеристик [1, 2], остается малоизученным. Интересным и малоисследованным представляется влияние трансляционной молекулярной подвижности на кристаллизацию полимера.

Цель настоящей работы — изучение влияния низкомолекулярного растворителя на кристаллизацию ПЭГ из концентрированных растворов ме-