

3. Shenglong W., Zhongi L., Fosong W. // Polymer Communns. 1984. № 6. P. 425.
4. Martin J. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3843.
5. Corradini P., Busico V., Guerro G. // Transition Metals and Organometalics as Catalysts for Olefin Polymerisation/Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin, 1988. P. 337.
6. Kashiwa N. // Polymer J. 1980. V. 12. № 9. P. 603.
7. Захаров В. А. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 4. С. 892.
8. Kissin Yu. V., Tsvetkova V. I., Chirkov N. M. // Europ. Polymer J. 1972. V. 8. № 4. P. 529.
9. Kissin Yu., Rishina L. A. // Europ. Polymer J. 1976. V. 12. № 10. P. 757.
10. Heinen W. // J. Polymer Sci. 1959. V. 38. № 134. P. 545.
11. Soga K. // Sekiyu Gakkishi. 1987. V. 30. № 6. P. 359.
12. Soga K., Chen S.-I., Doi Y., Shiono T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 12. P. 2893.
13. Бови Ф. А. // ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977. 159 с.

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

Поступила в редакцию
16.07.90

УДК 541.64 : 542.943.5

© 1991 г. А. М. Евтушенко, Г. В. Тимофеева, И. П. Чихачева,
С. Д. Ставрова, В. П. Зубов

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

На примере кремнийорганических полимеров исследована диффузия реакционноспособного газа – озона. Показана возможность создания градиента продуктов озонирования (пероксидов, гидропероксидов) по толщине матрицы. С увеличением константы скорости реакции озона с полимером (введение реакционноспособных двойных связей) коэффициент диффузии озона уменьшается. Определены граничные условия реакции озонирования в кинетическом и диффузионном режиме, что позволяет целенаправленно менять распределение прививаемого полимера по толщине матрицы.

Одним из перспективных методов получения сополимеров с заданными свойствами является модификация их путем прививочной полимеризации. Для активации матрицы наиболее часто используются радиация, плазменная обработка, озонирование [1–3]. Выбор в качестве активатора озона имеет следующие преимущества: мягкое взаимодействие на матрицу (изменение надмолекулярной структуры можно контролировать); возможность активации только на поверхности; экономичность, экологическая чистота. Образующиеся при этом в числе продуктов окисления пероксидные и гидропероксидные соединения в соответствующих условиях продуцируют первичные инициирующие радикалы, причем концентрация продуктов окисления и градиент их по толщине матрицы предопределяет величину степени прививки и распределение привитого слоя в глубь полимерной основы.

В настоящей работе рассмотрено взаимодействие озона с кремнийорганическими полимерами на примере поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и блок-сополимера – полиметилфенилсилесквиоксаная (лестосила), содержащего (2 мол. %) и не содержащего двойные связи. Соотношение жестких (полифенилсилесквиоксановых) и гибких (диметилсилоксановых) звеньев составляет 1 : 60, $M_n = 4 \cdot 10^4$, характеристическая вязкость – 0,4 (в толуоле), $T_c = -120^\circ$. Исследование данных полимеров позволяет установить связь между физико-химическими свойствами полимерной основы и эффективностью активации, кинетикой последующей прививочной полимеризации.

Скорость взаимодействия полимеров с озоном определяли по поглощению озона полимером с помощью прибора АДС-4М при комнатной тем-

пературе; концентрацию озона варьировали в пределах $1,0 \cdot 10^{-3} - 1,0$ об. %. Спектры регистрировали на приборе ИКС-29, МНВПО — с помощью кристалла KPS-5, гель-фракцию определяли на аппарате Сокслета, концентрацию пероксидов — иодометрически. Пленки полимеров получали путем полива из раствора, в качестве растворителей использовали толуол, CCl_4 , очистку их осуществляли по стандартным методикам.

В литературе практически отсутствуют сведения о реакции озона с кремнийорганическими полимерами. Известно только [3, 4], что такие соединения отличаются достаточно высокой стабильностью к термоокислительной деструкции. Однако в работе показано, что в случае озонирования лестосила, содержащего двойные связи, в ИК-спектрах появляются полосы, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ ($\sim 1740 \text{ см}^{-1}$) и OH ($\sim 3350 \text{ см}^{-1}$) групп, а концентрация пероксидов, определенная иодометрически, составила $1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Сравнение спектров ИК и МНПВО (рис. 1) свидетельствует о том, что озонирование лестосила начинается с поверхности. После практически мгновенного ее насыщения концентрация продуктов окисления, содержащих $\text{C}=\text{O}$ -группы, не изменяется (МНПВО), в то время как по объему концентрация этих соединений растет (ИК-спектроскопия). Таким образом, взаимодействие озона с двойными связями по объему полимера протекает в диффузионном режиме и оценка распределения активных центров в матрице возможна лишь после изучения диффузионных характеристик системы озон — полимер.

При озонировании ПВТМС и лестосила без двойных связей концентрация пероксидов (гидропероксидов) составила величину $1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5}$ моль/г, что ниже чувствительности метода ИК-спектроскопии. Однако для всех исследуемых полимерных матриц привитая полимеризация имела место, причем с увеличением времени озонирования или концентрации озона степень привитой полиакриловой кислоты (ПАК) возрастает.

Известно [5], что при протекании реакции озонирования в кинетическом режиме скорость взаимодействия озона с полимером описывается уравнением

$$w = \gamma k [\text{O}_3] [\Pi], \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции, $[\text{O}_3]$ — концентрация озона в газовой фазе, γ — коэффициент растворимости озона в полимере, $[\Pi]$ — концентрация мономерного звена.

При взаимодействии озона с полимером в диффузионном режиме скорость реакции определяется константой скорости реакции озона с полимерной матрицей k , коэффициентом диффузии озона с полимерной матрицей D , толщиной образца l и концентрацией озона $[\text{O}_3]$. Эти величины связаны для стационарного режима при одномерной диффузии следующим уравнением:

$$\frac{Dd^2[\text{O}_3]}{dx^2} = k[\text{O}_3][\Pi] \quad (2)$$

Решение данного уравнения для диффузии озона через обе поверхности пленки имеет вид

$$w = \frac{2\gamma k[\text{O}_3][\Pi]}{l} \sqrt{\frac{D}{k[\Pi]}} \operatorname{erf}\left(\frac{l}{2} \sqrt{\frac{k[\Pi]}{D}}\right) \quad (3)$$

Определив экспериментально скорость поглощения озона полимерами, зная концентрацию озона в газовом потоке и приняв концентрацию мономерного звена [5] равной 7,35 для лестосила и 10 моль/кг для ПВТМС, можно рассчитать константу взаимодействия озона с полимером с учетом коэффициента растворимости, т. е. произведение $k\gamma$. Величина γ [5–8] определяется в основном природой газа, а от структуры полимера зави-

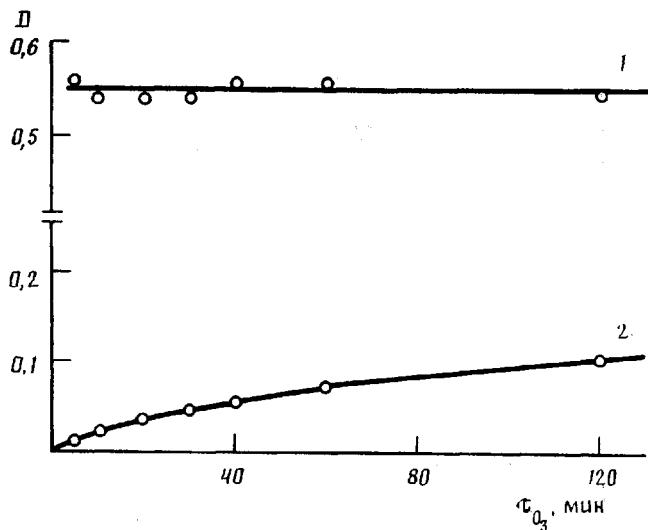


Рис. 1. Спектральные исследования накопления продуктов озонолиза (D_{1740}/D_{1650}) методом МНПВО (1) и ИК-пропускания (2) во времени; лестосиля с двойными связями

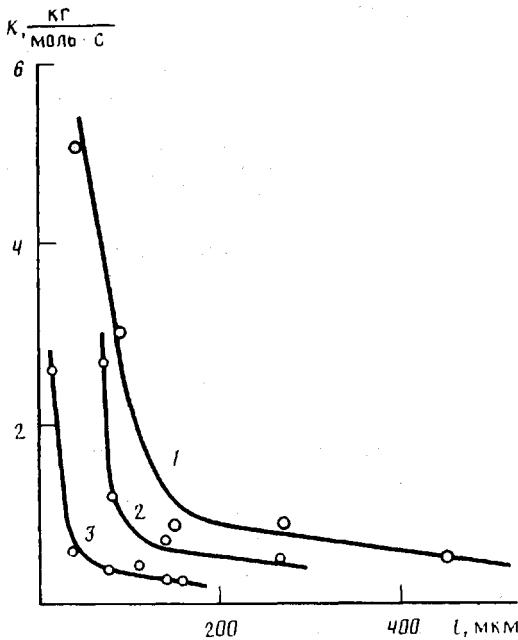


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции озона k с полимерной пленкой от ее толщины l для лестосиля с двойными связями (1), без двойных связей (2) и для ПВТМС (3)

сит в меньшей степени и для озона колеблется в пределах 0,6–1,5. В нашем случае принимаем $\gamma=1$. Как видно из рис. 2, для всех видов исследуемых полимерных матриц величина k непостоянна и уменьшается с увеличением толщины пленки, т. е. озонирование полимерных пленок выбранных толщин протекает в диффузионном режиме. Если данные полимеры растворить в CCl_4 , т. е. смоделировать кинетический режим, то для этих условий величины констант реакций значительно выше, чем k для пленок соответствующих полимеров. По-видимому, протекание реак-

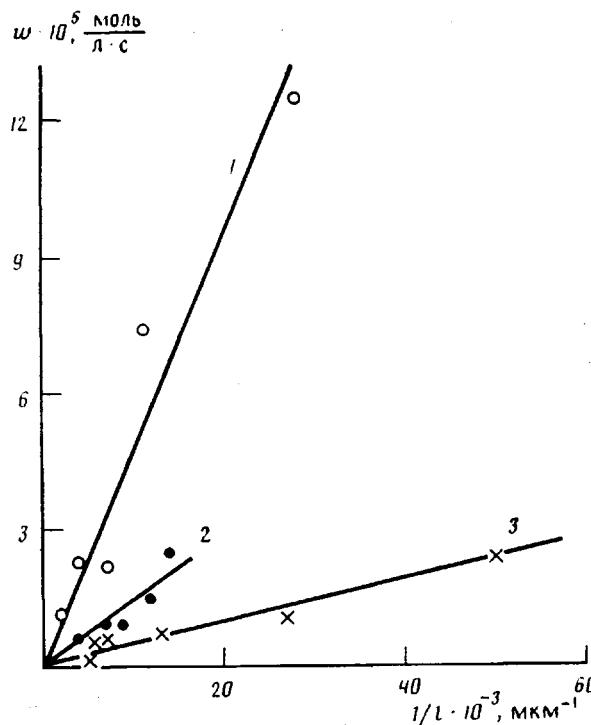


Рис. 3. Зависимость скорости поглощения озона w от $1/l$ для лестосила с двойными связями (1), без двойных связей (2) и для ПВТМС (3)

ции в кинетическом режиме осуществляется лишь в приповерхностных слоях. И действительно, анализ уравнения (3) показал, что при малых значениях толщин, т. е. при

$$\frac{l}{2} \sqrt{\frac{k[\Pi]}{D}} \leq 1 \quad \text{или} \quad l \leq 0,2 \sqrt{\frac{D}{k[\Pi]}} \quad (4)$$

тогда $x \approx x$ и уравнение (3) трансформируется в уравнение (1), описывающее реакцию в кинетическом режиме.

При больших значениях l , т. е. при

$$\frac{l}{2} \sqrt{\frac{k[\Pi]}{D}} \geq 10 \quad \text{или} \quad l \geq 20 \sqrt{\frac{D}{k[\Pi]}} \quad (5)$$

тогда $x \approx 1$, уравнение (3) приобретает вид

$$w = \frac{2\gamma[O_3]}{l} \sqrt{kD[\Pi]} \quad (6)$$

Это уравнение хорошо описывает экспериментальные результаты (рис. 3), т. е. озонирование пленок исследуемых полимеров осуществляется в диффузионном режиме.

Совместное решение уравнений (1) и (3) позволяет вычислить коэффициент диффузии озона через полимерную матрицу D . Значения этих коэффициентов представлены в таблице, из которой видно, что ПВТМС характеризуется наименьшим значением величины D , в случае лестосила диффузия возрастает, однако наличие двойных связей приводит к некоторому снижению коэффициента диффузии. В работе обнаружено различное поведение полимеров при озонировании: ПВТМС подвергается де-

Взаимодействие озона с полимерами

Полимер	$D \cdot 10^{-9}$, м ² /с	k , кг/моль·с	L^* , мкм
ПВТМС	0,29	8,7	0,4
Лестосил без двойных связей	4,02	7,2	2,0
Лестосил с двойными связями	1,50	53,5	0,4

* Протяженность кинетической области.

струкции, в то время как лестосил склонен к структурированию, о чем свидетельствует возрастание гель-фракции по ходу процесса: при 20 мин озонирования ($[O_3] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ об. %) содержание гель-фракции составляет 3%, при 60 мин — 12%, а при 120 мин — 18%. Однако частота сшивок, по-видимому, невелика и даже в том случае, когда гель-фракция составляет 90% (жесткие условия озонирования лестосила с двойными связями: $[O_3] = 1,0$ об. %, время озонирования — 2,5 ч), величина коэффициента диффузии равна $1,3 \cdot 10^{-9}$ м²/с, т. е. сегментальная подвижность молекул лестосила при озонировании сохраняется.

Зная коэффициент диффузии, можно из неравенства (4) оценить толщину полимерной пленки, где озонирование протекает в кинетическом режиме (таблица). Полученные результаты можно объяснить, если принять во внимание различие в физическом состоянии ПВТМС и лестосила, а также роль реакционноспособных групп, находящихся в полимере. Так, при переходе от ПВТМС к эластомерному лестосилу возрастает коэффициент диффузии и область протекания реакции озонирования в кинетическом режиме, при этом константа реакции практически не изменяется. Введение реакционноспособных двойных связей в лестосил мало влияет на коэффициент диффузии, в то же время область кинематического режима заметно уменьшается по сравнению с лестосилом без двойных связей и происходит это в основном за счет изменения константы взаимодействия полимера с озоном.

Рассчитанное значение протяженности кинетической области для лестосила с двойными связями (0,4 мкм) соизмеримо с протяженностью области, анализируемой методом МНПВО (0,6 мкм) [9]. Действительно, быстрое накопление продуктов озонолиза в приповерхностных слоях, характерное для кинетической области, и зафиксировано методом МНПВО (рис. 1, кривая 1). Образование тех же продуктов в диффузационной области, где реакция протекает во времени (рис. 1, кривая 2), отражено ИК-спектрами.

Таким образом, зная диффузионные характеристики системы озон — полимер, можно программировать распределение привитой фазы и, тем самым, создавать композиции с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972. 323 с.
2. Горберг Б. Л., Максимов А. И., Мельников Е. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. С. 1362.
3. Заиков Г. Е., Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. 322 с.
4. Харитонов Н. П., Островский В. В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Л., 1982. 208 с.
5. Кристюк Б. Э., Попов А. А., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 266.
6. Тарунин Б. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1974.
7. Кефели А. А., Разумовский С. Д., Маркин Б. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2413.

8. Невели А. А., Виницкая Е. А., Маркин Б. С., Разумовский С. Д., Гурвич Я. А.,
Липкин А. М., Неверов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977, Т. 19, № 11. С. 2633.
9. Пентин Ю. А., Тарасевич Б. Н., Эльцефон Б. С. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1973.
№ 1. С. 13.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.07.90

УДК 541.64 : 547.458

© 1991 г. С. Н. Дробченко, Л. С. Исаева-Иванова,
А. Р. Клейнер, И. В. Кулинцова, А. В. Ломакин,
В. А. Носкин, С. Д. Форофонтова

АЛЬДО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ДИАЛЬДЕГИДДЕКСТРАНОВ

Химическими методами, такими, как бромное титрование, взаимодействие с алкиламинаами, хлорным железом, и физико-химическими методами, такими, как лазерная корреляционная спектроскопия, электрофоретическое светорассеяние, подтверждено существование альдо-енольной таутометрии в 1,5-дикарбопильных соединениях. Выделены альдоенольные формы окисленных декстранов, которые находят практическое применение в области медицинской диагностики и аффинной хроматографии.

Диальдегиддекстрыны являются одной из распространенных матриц, к которой в мягких условиях присоединяют аминосодержащие лекарственные препараты с целью достижения пролонгированного действия, снижения токсичности, изменения физико-химических свойств [1]. Исследуя реакцию аминоалкилиофосфатов — радиопротекторов с диальдегиддекстранами, мы неожиданно столкнулись с не описанными ранее свойствами окисленных декстранов. В УФ-спектрах растворов окисленных декстранов с $pH > 5,2$ появлялся пик с максимумом при 240 нм, при $pH < 4,0$ — пик с максимумом при 267 нм, при pH от 4,0 до 5,2 поглощение отсутствовало. Более того, изменением pH от кислого до щелочного и обратно достигались взаимные переходы этих двух пиков. В ИК-спектрах окисленных декстранов, снятых в таблетках КBr, прослеживалась та же закономерность: в образцах, выделенных из растворов с $pH > 5,2$, наблюдалось две полосы при 1740 и 1620 cm^{-1} , из растворов с $pH < 4$ — одна полоса 1740 cm^{-1} , из растворов с pH от 4 до 5,2 — поглощение отсутствовало.

В предыдущей работе [2], описывающей подробно эти новые экспериментальные данные, мы попытались объяснить их наличием альдо-енольной таутомерии в окисленных декстринах: при $pH < 4$ существует в основном диальдегидная форма окисленных декстранов (ДАД), при $pH > 5,2$ — альдоенольная (АЕД) при pH от 4,0 до 5,2 — полуацетальная или гидратированная структура

