

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ «ЖИВЫХ» ПОЛИМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ АКРИЛОНИТРИЛЬНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

Глубокоуважаемый редактор!

В литературных данных о константах диссоциации и УФ-спектрах активных макромолекул типа ионных пар совершенно отсутствуют сведения, относящиеся к полиакрилонитрилу (ПАН). Это обусловлено нерастворимостью ПАН в удобных для выполнения необходимых измерений растворителях. Нам удалось преодолеть это затруднение путем синтеза «живых» полимеров с акрилонитрильными концевыми звеньями на основе использования полибутадиенильных цепей с различными противоионами (исходный молекулярный вес полибутадиена 2500—3000, число концевых звеньев акрилонитрила 1—2). Характеристики полученных продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**УФ-спектры поглощения и константы диссоциации
(k_d) активных макромолекул с концевыми
акрилонитрильными звеньями при 25°**

| Противоион | Растворитель | $\lambda_{\text{макс.}}$, мк | $k_d \cdot 10^6$ |
|------------|-----------------|-------------------------------|------------------|
| Li | Изооктан | 330 | — |
| Na | | 337 | — |
| Li | Тетрагидрофуран | 343 | 2,4 |
| Na | | 345 | 4,0 |
| K | | 351 | 30,0 |

Таблица 2

**Время истечения (сек.) равных объемов растворов активных (t_a) и
дезактивированных (t_d) макромолекул в изооктане**
(Концентрация $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

| Исходный агент | 20° | | | 0° | | |
|----------------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
| | t_a | t_d | t_a/t_d | t_a | t_d | t_a/t_d |
| I | 53 | 52 | 1,03 | 66 | 65 | 1,01 |
| II | 98 | 46 | 2,13 | 120 | 55 | 2,18 |

Все упомянутые в таблице агенты сохраняют в течение длительного времени свои спектроскопические характеристики и способность инициировать полимеризацию акрилонитрила.

Весьма интересный факт, относящийся к цепям с литиевым противоионом (I), состоит в их существовании в изооктане в мономерной форме. Это следует из вязкостных характеристик растворов активных и дезактивированных макромолекул (I), приведенных в табл. 2; для сравнения в нее включены результаты для исходного полибутадиена (II).

Это первое экспериментальное доказательство неассоциированного состояния цепей типа $M_nCH_2CH(X)Li$ позволяет допустить, что аналогичная особенность свойственна и другим полярным макромолекулам с литиевым противоионом. Как известно, неполярные цепи M_nLi (M — бутадиен, изопрен, стирол) представляют собой в тех же условиях димеры.

*Х. Б. Цветанов, В. Н. Згонник,
Б. Л. Ерусалимский, И. М. Панайотов*

Поступило в редакцию
1 II 1972