

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА МЕТОДОМ ЭПР**

***Кобрянский В. М., Еаданцева А. И., Берлин А. А.***

Известно, что анионная полимеризация производных ацетилена не приводит к образованию полимеров большой молекулярной массы. Предполагали, что причиной этого является дезактивация активных центров в ходе полимеризации, вызванная образованием системы сопряженных двойных связей [1, 2]. Однако механизм дезактивации оставался невыясненным.

Цель настоящей работы — исследование механизма дезактивации активных центров при полимеризации фенилацетиlena (ФА) в присутствии бутиллития в гексаметилфосфотриамиде (ГМФТ).

Все опыты по дозировке и полимеризации применяемых веществ проводили в цельнopalенной стеклянной аппаратуре, предварительно тренированной при нагревании в условиях глубокого вакуума. ФА получали из стирола путем его бромирования

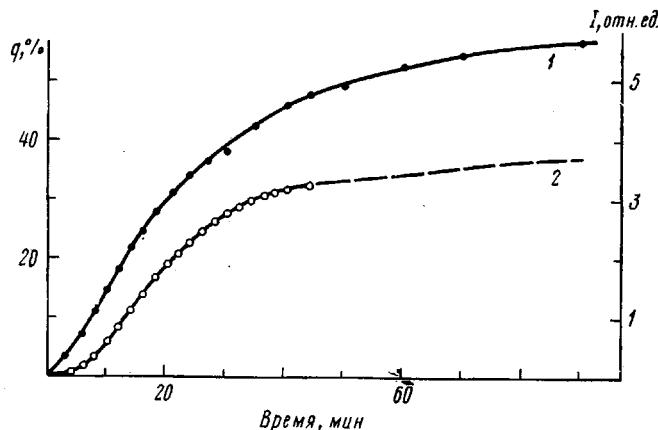


Рис. 1. Зависимость выхода полимера (1) и интенсивности сигнала ЭПР (2). Начальные концентрации: бутиллития 0,053, ФА 0,97 моль/л

ния и последующего дегидробромирования дигидростирола. Очистку ФА проводили многократной перегонкой с осушкой в вакууме над  $\text{LiAlH}_4$ . ГМФТ перегоняли в вакууме над натрием и хранили над бутиллитием. Бутиллитий получали из бромистого бутила и металлического лития по стандартной методике.

Спектры ЭПР реакционной смеси снимали на приборе Е-4 фирмы «Varian». В этом случае приготовление реакционной смеси и полимеризацию проводили в ампулах специальной конструкции непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом.

Изучение кинетики полимеризации ФА в присутствии бутиллития в ГМФТ при  $25^\circ$  показало, что при повышении конверсии скорость полимеризации резко уменьшается (рис. 1, кривая 1), а по достижении конверсии  $\approx 40\%$  полимеризация практически прекращается, несмотря на присутствие в системе значительных количеств непрореагированного мономера. Введение в такую систему новой порции мономера не приводит к возобновлению полимеризации. В то же время введение новой порции бутиллития приводит к возобновлению процесса. Эти результаты свидетельствуют о том, что прекращение полимеризации при определенной конверсии связано с исчезновением или дезактивацией активных центров роста цепи.

Исследование реакционной смеси методом ЭПР показало, что процесс полимеризации сопровождается появлением и ростом сигнала ЭПР.

Из рис. 2 видно, что сигнал ЭПР состоит из большого количества узких линий, расстояние между которыми составляет  $\sim 0,17$  гс. Анализ формы линии по методу работы [3] показал, что огибающая линия сигнала ЭПР подчиняется уравнению Гаусса. Последнее вместе с наличием сверхтонкой структуры свидетельствует о том, что сигнал ЭПР вызван неспаренным электроном, локализованным по системе сопряженных двойных связей с эквивалентными протонами.

На рис. 1 (кривая 2) приведена зависимость интенсивности сигнала ЭПР от времени полимеризации. Видно, что кривая имеет S-образный характер и запределяется при достижении предельной конверсии. Анализ

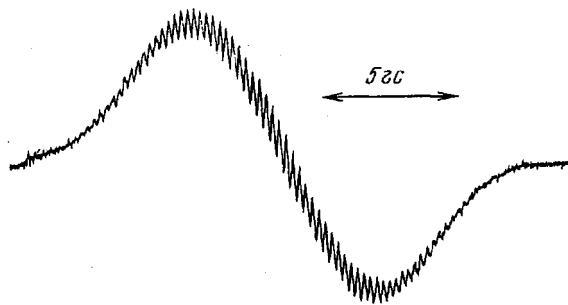
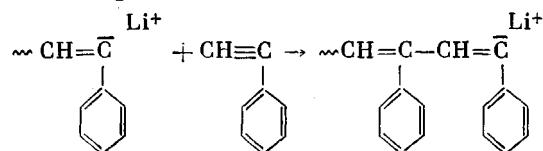


Рис. 2. Спектр ЭПР реакционной смеси. Время полимеризации 60 мин. Начальные концентрации: бутиллития 0,053, ФА 0,97 моль/л

формы огибающей линии и сверхтонкой структуры сигнала ЭПР реакционной смеси при разных глубинах полимеризации показал, что образуется только один тип анион-радикалов.

Полученные результаты позволяют предположить следующий механизм дезактивации активных центров при полимеризации ФА в присутствии бутиллития в ГМФТ. Присоединение ФА к активному центру проходит таким образом, что анион локализуется на атоме углерода, сопряженном с фенильным ядром



Орбиталь, на которой локализован анион, ведущий цепь, ортогональна  $\pi$ -электронам двойной связи концевого мономерного звена, а следовательно и всей полиеновой цепи. Поэтому энергия стабилизации избыточного электрона в анионе, ведущем цепь, не зависит от длины макромолекулы и равна энергии сродства к электрону радикала идентичной структуры  $E_R$ . В то же время известно [4], что энергия сродства к электрону полиеновой цепи  $E_m$ , образующейся в ходе полимеризации, увеличивается с ростом длины цепи. Поэтому при достижении определенной длины макромолекулы  $E_m$  станет больше  $E_R$  и произойдет перенос электрона на полиеновую цепь. При этом процесс роста цепи прекратится. Обсчет спектров ЭПР показывает, что при полимеризации ФА в ГМФТ перенос электрона происходит при достижении длины цепи  $n \approx 9$ . Расчет проводили по методу, предложенному в работе [3], с учетом расщепления на протонах основной цепи и протонах бензольных ядер. Прямое определение молекулярной массы, проведенное методами обратной эбулиоскопии и гель-проникающей хроматографии, дало значения длины цепи  $n \approx 11$ , что можно считать достаточно хорошим совпадением с длиной цепи, определенной методом ЭПР.

Из предложенного механизма следует, что в ходе полимеризации должно наблюдаться не постепенное уменьшение константы скорости роста цепи, а гибель активного центра вследствие переноса электрона на цепь сопряжения при определенной длине цепи для каждого мономера.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VIII 1979

#### Литература

1. М. Г. Чaucer, Ю. М. Радионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин, Успехи химии, 45, 695, 1976.
2. А. А. Берлин, А. И. Каданцева, А. А. Иванов, Кинетика и катализ, 19, 128, 1978.
3. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, ЭПР и релаксация стабилизованных радикалов, «Химия», 1972, стр. 45.
4. А. А. Овчинников, И. И. Украинский, Г. Ф. Квенцель, Успехи физ. наук, 108, 81, 1972.

УДК 541.64:543.422.23

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛЬАМИДА

Курце В., Грибанов А. В., Роут Х.-К.

Для исследования растворов поли-*n*-фенилентерефтальамида (ПФТА) в серной кислоте применяли методы вискозиметрии, рентгенографические, оптические [1–4], а также ЯМР высокого разрешения [5, 6]. Эти исследования показали, что растворы ПФТА в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуют, начиная с некоторой критической концентрации, жидкокристаллическую фазу. Как показано в работах [5, 6], наличие мезофазы и способность жидкокристаллических растворов к ориентации выражается при измерениях ЯМР высокого разрешения в анизотропии химического сдвига. При исследованиях ЯМР высокого разрешения образцы, содержащие до 5% ПФТА, оказались изотропными, в то время как 10 и 11%-ные растворы образуют однородные жидкокристаллические фазы. На основании исследования 8%-ного раствора образца [6] было сделано заключение о сосуществовании жидкокристаллической и изотропной частей раствора, в то время как растворы этой концентрации по данным измерения вязкости считали изотропными [1–4].

В настоящей работе представлены результаты исследования молекулярного движения в растворах ПФТА в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> методом импульсного ЯМР. Данные о микродинамике и межмолекулярных взаимодействиях молекул полимера в растворе и молекул серной кислоты можно извлечь из температурной зависимости времен ядерной магнитной релаксации T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> (спин-решеточное и спин-спиновое время релаксации), измеренных при помощи ЯМР.

Измеряли температурные зависимости времен релаксации в области температур -55°—+60° растворов ПФТА от 5 до 11 вес.% в 98%-ной серной кислоте. Времена спиновой релаксации протонов измеряли при помощи спектрометра БКР-322с фирмы «Брукер» при частоте 32 Мгц.

Для определения времен спин-решеточной релаксации T<sub>1</sub> использовали импульсный цикл 90°—t—90° (импульс 90°=3,5 мкс), причем функцию релаксации (уравнение (1)) регистрировали по точкам в зависимости от промежутка t между импульсами.

$$M_2(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1)), \quad (1)$$

где M<sub>2</sub>(t) — амплитуда z-составляющей намагничивания в момент после первого импульса, M<sub>0</sub> — амплитуда равновесного намагничивания.

Времена спин-спиновой релаксации T<sub>2</sub> измеряли для времен T<sub>2</sub>>1 мс при помощи цикла Карра — Парселя 90°—t—180° регистрацией огибающих кривых амплитуд