

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

спинового эха (уравнение (2)) в зависимости от  $t$ .

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp,0} \exp(-t/T_2), \quad (2)$$

где  $M_{\perp}(t)$  — амплитуда перпендикулярной составляющей в момент после первого импульса. Относительная ошибка метода измерений составляла ~10%.

На рис. 1 представлена зависимость времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  от температуры для четырех растворов ПФТА —  $H_2SO_4$  и для 98%-ной серной кислоты.

В интервале от 60 до  $-55^{\circ}$  наблюдается простая экспоненциальная зависимость  $M(t)$ , что объясняется незначительной долей протонов полимера в исследуемых сернокислотных растворах.

Как видно из рис. 1, времена спин-спиновой релаксации уменьшаются с понижением температуры и имеют в области температур  $0 - -30^{\circ}$  точку излома, где перепад значений  $T_2$  для 10 и 11%-ных образцов растворов значительно больше, чем у 7%-ного раствора. Наблюдаемое скачкообразное сокращение времени релаксации приписывается фазовому переходу от жидкокристаллического состояния к твердому.

Такое фазовое превращение приводит обычно к сокращению  $T_2$  и к увеличению  $T_1$ . В нашей системе переход в твердое состояние не отражается на ходе кривой  $T_1$ . Мы объясняем это тем, что молекулы  $H_2SO_4$  совершают в нашей системе два различных движения: быстрое анизотропное и более медленное изотропное движение. При этом во временах спин-спиновой релаксации  $T_1$  отражаются преимущественно быстрые

движения, на которые фазовые превращения почти не оказывают влияния, тогда как  $T_2$  определяется в первую очередь более медленными молекулярными движениями, которые подвергаются особенно сильным изменениям в районе фазового

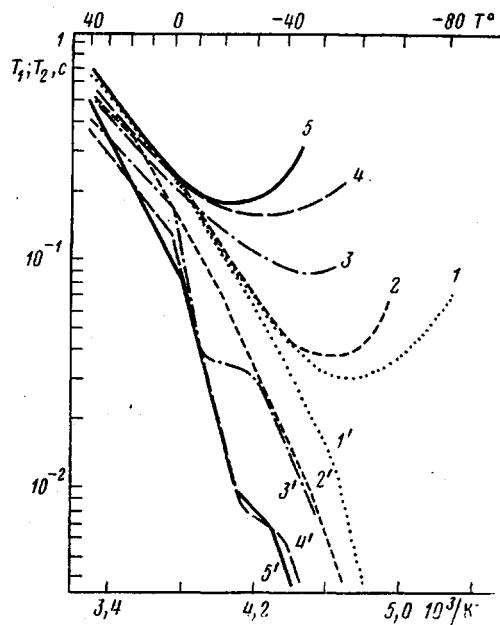


Рис. 1

Рис. 1. Времена спин-решеточной  $T_1$  (1–5) и спин-спиновой релаксации  $T_2$  (1'–5') растворов ПФТА в  $H_2SO_4$  с концентрацией полимера 0 (1, 1'), 5 (2, 2'), 7 (3, 3'), 10 (4, 4') и 11 (5, 5') вес.% в зависимости от температуры

Рис. 2. Температурная зависимость спин-решеточного времени релаксации 10%-ного раствора ПФТА в  $H_2SO_4$

Кривая получена при охлаждении раствора; отмеченные точки измерения получены при нагревании

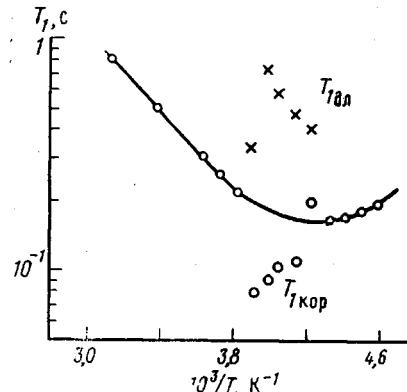


Рис. 2

перехода. Гельднер и др. объясняли подобное явление в дисперсиях лецитин — вода аналогичным образом [7].

Менее значительный спад  $T_2$  для 7%-ного раствора (по сравнению с 10- и 11%-ными растворами) может (в соответствии с данными ЯМР высок-

кого разрешения [6]) указывать на то, что в 7%-ном растворе большая часть молекул серной кислоты не включена в жидкокристаллическую фазу. Как показали исследования чистого растворителя (98%-ная  $H_2SO_4$ ) и 5%-ного раствора, в таких системах переход из изотропно-жидкого состояния в стеклообразное не приводит к излому кривой  $T_2$  (рис. 1).

Характерным для поведения  $T_1$  в исследуемой области температур является появление минимумов  $T_1$  (рис. 1). Как известно, минимум  $T_1$  регистрируется именно тогда, когда средняя частота движения молекул убывает при уменьшении температуры до значения рабочей частоты спектрометра ЯМР [8]. Из рис. 1 видно, что минимум  $T_1$  сильно смещается в сторону более высоких температур при повышении концентрации полимера от  $-50^\circ$  для 5%-ного раствора до  $-25^\circ$  для 11%-ного раствора.

Это свидетельствует о тормозящем влиянии жесткоцепных макромолекул на движение молекул серной кислоты. Используя справедливое для минимума  $T_1$  отношение  $\omega\tau_c=0,616$  [8], зная частоту измерения 32  $MHz$ , можно оценить среднее время корреляции  $\tau_c$  для молекул  $H_2SO_4$  ( $\tau_c=3\cdot10^9$  с) при температуре минимума  $T_1$ . Большая величина отношения  $T_1$  к  $T_2$ , едва ли объяснимая подбором спектра времен корреляции [10], может быть связана с быстрым анизотропным движением молекул  $H_2SO_4$  [7, 9, 11].

В соответствии с изложенным кажется, что жидкокристаллическое состояние системы в исследованной области концентрации и температур не влияет на  $T_1$ . Если нагревать охлажденные до  $-55^\circ$  растворы, то изменения  $T_1$  дают для серной кислоты и для 5- и 7%-ных растворов те же самые значения, что и при охлаждении. При нагревании 10- и 11%-ных образцов регистрируется неэкспоненциальная функция релаксации выше температуры нижней точки перегиба; она может быть разложена на два компонента [12]. Нами получены длинная составляющая  $T_{1,d}$  с меньшей интенсивностью и короткая  $T_{1,k}$  с большей интенсивностью. Для 10%-ного раствора ПФТА на рис. 2 изображены зависимости составляющих времен релаксации  $T_{1,d}$ ,  $T_{1,k}$ . Измеренные при нагревании значения  $T_1$  для 11%-ного образца лежат немного выше и показывают аналогичное поведение. Для обоих образцов является одинаковым то, что выше 0 (начала области фазового перехода) при дальнейшем нагревании была обнаружена простая экспоненциальная функция релаксации и значения  $T_1$  совпали с кривой охлаждения (рис. 2).

Ясно, что при нагревании концентрированных сернокислых растворов ПФТА мы фиксируем два состояния молекул растворителя, различающихся подвижностью и медленно обменивающихся протонами (молекулами).

Исходя из температурной зависимости «парциальных» времен релаксации  $T_{1,d}$  и  $T_{1,k}$  (рис. 2), мы приписываем  $T_{1,k}$  тем молекулам  $H_2SO_4$ , которые непосредственно взаимодействуют с молекулами ПФТА. Роут и др. [6] считают, что в этих растворах молекулы серной кислоты ориентируются жесткоцепными макромолекулами преимущественно так, что их связи OH направлены почти параллельно цепям полимера. Составляющая  $T_{1,d}$  описывает оставшиеся «свободными» молекулы серной кислоты.

Выше области фазового перехода, т. е. когда образец полностью перешел в жидкое состояние, происходит быстрый обмен между молекулами  $H_2SO_4$  обеих областей и измеряется одно среднее время релаксации. Здесь хочется еще указать на то, что расщепление на две составляющие  $T_1$  для 7%-ного образца не наблюдается, очевидно, из-за узкой области фазового перехода ( $\Delta T=5$  К).

Авторы благодарят А. И. Кольцова и В. А. Шевелева за обсуждение результатов.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Лейпцигский университет  
им. Карла Маркса

Поступила в редакцию  
13 VIII 1979

## Литература

1. Т. С. Соколова, С. Г. Ефремова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А15, 2501, 1973.
2. В. Г. Куличихин, Н. В. Васильева, Л. Д. Серова, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, И. Н. Андреева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А18, 590, 1976.
3. А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова, Химич. волокна, 1, 23, 1975.
4. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
5. А. В. Грибанов, Н. Г. Бельникович, А. И. Кольцов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б18, 440, 1976.
6. H.-K. Roth, U. Decker, H. Roth, A. I. Kolzov, A. W. Gribanov, Faserforsch. und Textiltechn., 29, 142, 1978.
7. R. Göldner, W. Gründer, H. Schneider, Z. phys. Chem., 256, 108, 1975; 258, 280, 1978.
8. H. Pfeifer, Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation of Molecules Adsorbed on Solids, NMR Basic Principles and Progress, v. 7, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1972.
9. J. P. Jacobsen, K. Schaumberg, J. of Magn. Res., 24, 180, 1976.
10. J. E. Anderson, H. Sillescu, S. Subramanian, Macromolecules, 10, 375, 1977.
11. D. Geschke, W. Kurze, H. Brückner, Faserforsch. und Textiltechn. 29, 148, 1978.
12. J. R. Zimmerman, W. E. Brittin, J. Phys. Chem., 61, 1328, 1957.

УДК 541(64+459)

## ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРОВ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НА РЕАКЦИЮ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Татаренко Л. А., Пудов В. С.

Распад гидроперекисей (ПП) сопровождается образованием радикалов различных типов. Среди них обнаружены как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные алкильные радикалы [1]. В результате превращений этих радикалов образуются низкомолекулярные углеводороды: метан, этан, пропан, пропилен и т. д. [2].

В настоящей работе изучено влияние газообразной окиси азота и стабильного нитроксильного радикала 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксида на процессы с участием алкильных радикалов, происходящие при термическом разложении гидроперекисей ПП.

Гидроперекиси ПП получали окислением изотактического полипропилена при 130° и давлении кислорода 400 тор. Количество распавшейся гидроперекиси определяли iodометрически. Подготовка образцов при исследовании реакции разложения гидроперекиси описана в работе [2]. Окись азота получали по методике работы [3]. При запуске NO в реакционные ампулы газ предварительно пропускали через ловушку для NO<sub>2</sub> (эфир+сухой лед). Нитроксильные радикалы вводили в полимер добавлением спиртового раствора R<sub>2</sub>NO<sup>+</sup> с последующей отгонкой спирта. Приготовленные запаянные ампулы прогревали в термостате при 130° в течение 80 мин. Летучие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Хром-1» с ионизационно-пламенным детектором на силикагелевой колонке длиной 80 см. Методом ЭПР исследовали кинетику гибели азотокисного радикала в окисленном ПП.

В опытах, проведенных с добавками NO, было установлено, что скорость распада гидроперекисей увеличивается с повышением давления окиси азота. Это хорошо видно на рис. 1, где показано изменение концентрации гидроперекисей после прогревания при 130° в течение 80 мин при различных давлениях NO. Причиной увеличения скорости распада гидроперекисей, по-видимому, является прямое взаимодействие окиси азота с гид-