

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В АМИДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ**

***Евдокимов А.М., Чижик В.И., Шустер М.Н.,  
Таланов В.Л., Шаблыгин М.В.***

Различные аспекты применения амидно-солевых растворителей для синтеза термостойких волокнообразующих полиамидов хорошо известны [1]. Ранее амидно-солевые растворители изучали с применением методов УФ-, ИК- и ЯМР-Н-спектроскопии [2–4]. Было сделано обоснованное экспериментальными данными предположение о том, что повышение растворимости жесткоцепных полиамидов в амидно-солевых растворителях обусловлено комплексообразованием между компонентами. В настоящем сообщении мы применили ЯМР  $^7\text{Li}$  для исследования бинарной смеси хлористый литий – ДМАА, а также трехкомпонентных систем  $\text{LiCl}$  – ДМАА – полипарафензамид (ПБА) и  $\text{LiCl}$  – ДМАА – бензалид, где последний моделирует звено ПБА.

Измерения времен спина-решеточной релаксации  $T_1$  ядер  $^7\text{Li}$  в указанных системах выполнены на импульсном релаксометре, описанном в работе [5], при частоте 20 МГц. Точность измерения  $T_1$  составляет 3–5% в зависимости от концентрации ядер. Термостатирование образцов осуществляли с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Измерения проведены нулевым методом, позволяющим исключить влияние нелинейности приемного устройства, которая может быть существенной из-за малой амплитуды сигналов. В экспериментах использован накопитель, смонтированный на основе импульсного вольтметра Ф-706. Химические сдвиги протонов в спектрах ЯМР высокого разрешения измеряли на спектрометре типа «Tesla-487» при частоте 80 МГц.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ) $^{-1}$  ядер  $^7\text{Li}$  в бинарной системе  $\text{LiCl}$  – ДМАА для четырех температур. Экстраполяция экспериментальных кривых к «бесконечному разбавлению» при температурах, близких к комнатной, дает величину ( $T_1$ ) $^{-1}$ , равную 0,07 с $^{-1}$ . Это значение хорошо согласуется с данными, полученными Мишустинным [6] для растворов  $\text{LiCl}$  в полярных органических растворителях. Для комнатной температуры прямолинейный участок соответствующей зависимости (рис. 1, кривая 4) простирается вплоть до  $[\text{LiCl}] \approx 3,5$  вес.%, а затем наклон линий возрастает. Скорость релаксации ионов в растворах электролитов может быть представлена в виде суммы вкладов

$$1/T_1 = 1/T_1' + 1/T_1'', \quad (1)$$

где первое слагаемое учитывает вклады взаимодействий иона с молекулами растворителя, а второе – взаимодействия с противоионами [7]. Следует ожидать, что при увеличении содержания  $\text{LiCl}$  в первую очередь должен изменяться второй член в формуле (1), причем до тех пор, пока не произойдет качественной перестройки структуры раствора, концентрационная зависимость должна быть близка к линейной. Поэтому изгиб на кривой 4 рис. 1 в области 3,5 вес.% можно объяснить дальнейшим ростом концентрации  $\text{LiCl}$ , способствующей увеличению числа контактных ионных пар.

Зависимость скорости релаксации от вязкости в пределах экспериментальных ошибок описывается формулой (рис. 2)

$$1/T_1 = a + b\eta,$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные. Такая зависимость наблюдается в экспериментах, когда с ростом концентрации соли изменяются вязкость раствора и вклад ион-ионного взаимодействия [7].

На рис. 3 представлены температурные зависимости скорости спин-

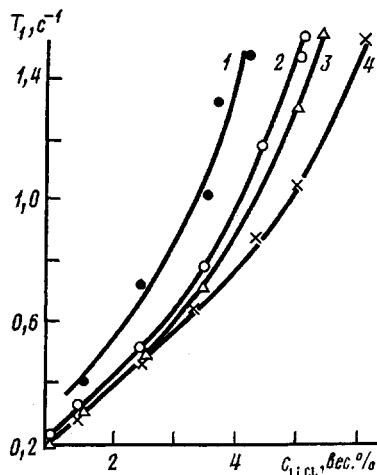


Рис. 1

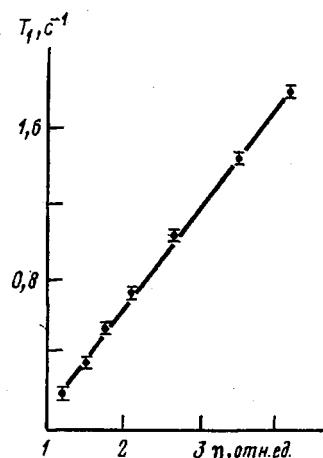


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^{7}\text{Li}$  от концентрации LiCl в бинарной системе LiCl – DMAA при  $-15^{\circ}$  (1),  $10^{\circ}$  (2),  $15^{\circ}$  (3) и  $25^{\circ}$  (4)

Рис. 2. Зависимость  $T_1$  ядер  $^{7}\text{Li}$  от относительной вязкости  $\eta$  бинарной системы LiCl – DMAA. Данные об изменении вязкости взяты из работы [8]

Рис. 3. Зависимость  $T_1$  ядер  $^{7}\text{Li}$  от обратной температуры для системы LiCl – DMAA при содержании LiCl 5 (1); 3,5 (2); 2,5 (3); 1,5 (4) и 1 вес. % (5). 6 – система LiCl (3 вес. %) – ПБА – DMAA

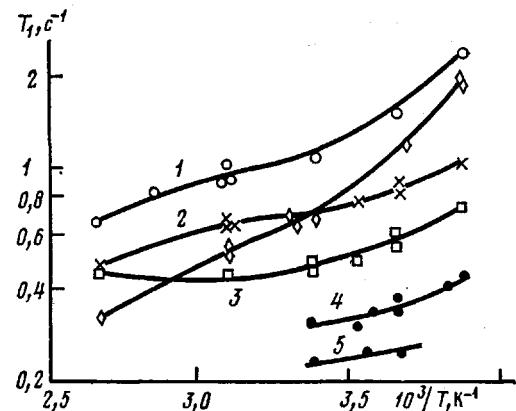


Рис. 3

решеточной релаксации для различных концентраций LiCl в DMAA, а также для трехкомпонентной системы LiCl (3 вес. %) – DMAA – ПБА. Очевидно, что эти зависимости не описываются законом Аррениуса для времен корреляции. Мы полагаем, что качественная интерпретация этих данных может быть основана на предложенной ранее [9] модели релаксации ядер сольватированных ионов. Согласно развитым в работе [9] представлениям, около иона лития должна образовываться более или менее симметричная сольватная оболочка, характеризующаяся небольшими градиентами электрического поля. При этом величина вклада квадрупольных взаимодействий в скорость релаксации должна быть мала. Однако интенсивность этих взаимодействий резко растет в том случае, когда вследствие отрыва или значительного перемещения молекул растворителя симметричность сольватной оболочки нарушается и в месте расположения ядра возникает сильный градиент электрического поля. В рамках описанного механизма в предельном случае  $\omega_0 \Delta \ll 1$  скорость релаксации определяется выражением [9]

$$\frac{1}{T_1} = B (e^2 q Q)^2 \left( \frac{\Delta}{\tau} \right)^2, \quad (2)$$

где  $\omega_0$  – частота магнитных переходов,  $\tau$  – время корреляции,  $B$  – постоянная,  $e^2 q Q$  – константа квадрупольной связи,  $\Delta$  – средняя продолжительность возмущения градиента электрического поля в месте расположе-

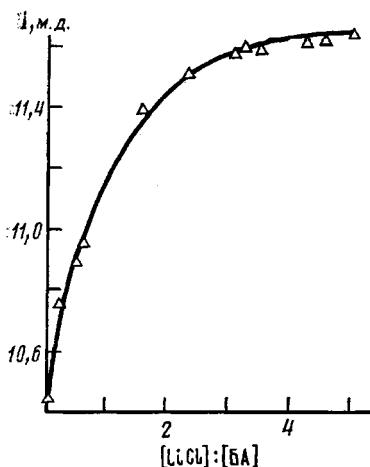


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость химических сдвигов  $\Delta$  протонов NH-группы бензалилда от отношения концентраций  $[LiCl] : [BA]$  в трехкомпонентной системе  $LiCl - BA - DMAA$

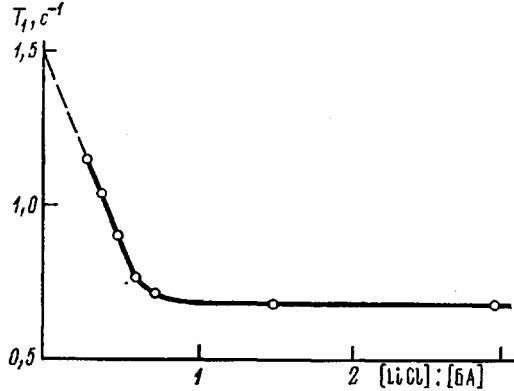


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $T_1$  ядер  $^{7}\text{Li}$  от отношения концентраций  $[LiCl] : [BA]$  в среде DMAA

ния ядра релаксирующего иона под влиянием изменения положения молекул растворителя.

Поскольку оба временных параметра  $\bar{\Lambda}$  и  $\tau$  в формуле (2) по-своему зависят от температуры, нельзя считать неожиданными отклонения скорости релаксации, отложенной на графике (рис. 3) в полулогарифмическом масштабе, от линейного закона. Различия в характере температурных зависимостей величин  $T_1^{-1}$  для образцов, отличающихся содержанием ионов лития (рис. 3, кривые 1–3), следует приписать изменениям вкладов в величину  $\bar{\Lambda}$ , обусловленных искажениями градиентов поля за счет столкновения с противоположно заряженными ионами.

Особый интерес представляют данные о процессах релаксации ионов лития в системе  $LiCl - DMAA - PBA$ . Несмотря на то что макроскопическая вязкость этого раствора на несколько порядков выше, чем в низкомолекулярных смесях, скорость спин-решеточной релаксации лития в растворе полимера незначительно отличается от таковой для системы  $LiCl - DMAA$  (рис. 3, кривые 2 и 3). Казалось бы, что ион лития в вязком полимерном растворе сохраняет характер взаимодействий с окружающей средой, в частности высокую подвижность, присущую маловязким бинарным системам. Возникает вопрос о соответствии этих данных предположению о том, что в обсуждаемых системах ион лития прочно связан с атомом кислорода карбонильных групп малоподвижных полиамидных макроцепей, высказанным в работах [2–4]. Для ответа на поставленный вопрос рассмотрим результаты исследования ядерного резонанса в модельной системе  $LiCl - DMAA - бензалилд$ . На рис. 4 показана зависимость химических сдвигов протонов NH-группы бензалилда (BA) от величины отношения концентраций  $R = [LiCl] : [BA]$  в среде DMAA при постоянной концентрации одного из реагентов. Интерпретация этой зависимости с помощью формул Мак-Коннела для быстрого двухцентрового обмена [10] приводит к заключению о том, что между  $LiCl$  и бензалилдом происходит ассоциация, которую можно представить в виде



Константа равновесия  $K$  реакции (3) в приближении идеального раствора запишется в виде

$$K = \alpha / (1 - \alpha) (R - \alpha) c_A, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — доля молекул модельного соединения, связанного в комплексе,  $R$  — отношение концентраций,  $c_A$  — концентрация модельного соединения в растворе. Безразмерная величина  $\alpha$  оценивается по измеряемым спектральным параметрам следующим образом:

$$\alpha = \frac{\delta_r - \delta_0}{\delta_k - \delta_0}, \quad (5)$$

где  $\delta_r$  — наблюдаемое (текущее) значение спектрального параметра,  $\delta_0$  и  $\delta_k$  — значения этого параметра для свободного модельного соединения и соединения, полностью вовлеченного в комплекс. Подстановка измеренных значений химических сдвигов в выражения (4) и (5) дает значение константы для процессов комплексообразования между LiCl и бензанилидом в ДМАА, равное  $(20 \pm 10)$  л/м. Однако эти данные не позволяют разделить вклады ионов хлора и лития в стабилизацию комплексной структуры LiCl — бензанилид и оценить роль каждого из них. С этой целью нами была изучена зависимость скорости релаксации лития в указанной модельной системе (рис. 5) от величины  $R$ , причем концентрация LiCl (0,6 моль/л) была выбрана наименьшей из возможных с точки зрения чувствительности аппаратуры и неизменной во всем диапазоне  $R$  с тем, чтобы исключить влияние межионных взаимодействий на измеряемые параметры.

В этих условиях изменения скорости релаксации можно качественно описать выражением типа (1), где в первое слагаемое входят концентрация и скорость релаксации для свободного иона лития, а во второе — те же величины для иона лития, вошедшего в комплекс. С формальной точки зрения получающееся уравнение (1) аналогично упомянутой формуле Мак-Коннела [9] для двухцентрового обмена и приводит непосредственно к выражениям (4) и (5), в которых под измеряемым спектральным параметром понимается скорость релаксации лития, а величина  $c_A$  равна количеству грамм-ионов лития на 1 л раствора. Если за скорость релаксации свободного лития принять величину, полученную экстраполяцией к бесконечному разбавлению на рис. 1 и равную  $0,07 \text{ с}^{-1}$ , а скорость релаксации лития в комплексе получить экстраполяцией экспериментальной кривой на рис. 5 к  $R=0$ , т. е. к случаю бесконечного избытка бензанилида относительно LiCl, то получающаяся по формуле (4) константа равновесия для реакции ассоциации собственно ионов лития с амидным фрагментом составит величину  $\sim 12 \text{ л/г-ион}$ , что удовлетворительно согласуется с величиной  $K$ , полученной путем обработки концентрационной зависимости, представленной на рис. 4. При этом скорость релаксации лития в комплексе с амидным фрагментом оценивается величиной  $\sim 1,5 \text{ с}^{-1}$ . Наблюдаемые скорости релаксации ядер лития в исследованном полимерном растворе имеют тот же порядок величины.

Таким образом, экспериментально измеренные скорости спин-решеточной релаксации ядер лития в растворе полимера LiCl — ДМАА — ПБА по порядку величины соответствуют рассчитанным скоростям релаксации ионов лития, вовлеченных в комплекс с амидными фрагментами. Совокупность полученных экспериментальных данных, на наш взгляд, достаточно для того, чтобы считать факт образования комплексов лития с амидными группами в амидно-солевом растворителе доказанным.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. В кн.: Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975, с. 253.
- Федоров А. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2185.
- Краснов Е. П., Митченко Ю. И., Фенин В. А., Беляев А. А., Толкачев Ю. А., Циперман Р. Ф. II Междунар. симп. по хим. волокнам.— Калинин, 1977, 48 с. (Препринт/ВНИИСВ).

4. Panar M., Beste L. F. Macromolecules, 1977, В. 10, S. 1401.
5. Чижик В. И. В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969, вып. 3, с. 120.
6. Мишустин А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1975.
7. Чижик В. И. В кн.: Молекулярная физика и биофизика водных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973, вып. 1, с. 108.
8. Соловьева Т. К., Якобсон С. М., Хобогова Н. Н., Широкова Л. Г. В кн.: Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1978, вып. 4, с. 69.
9. Чижик В. И., Михайлов В. И. В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, вып. 5, с. 58.
10. Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Ф. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1968, с. 457.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
3.I.1982

УДК 541.64:542.976

## НОВЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ МОНОМЕРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА

*Гольдфайн М.Д., Кожевников Н.В., Трубников А.В.,  
Скрипко Л.А., Степухович А.Д.*

Настоящая работа посвящена исследованию ингибирующей активности некоторых ароматических аминов при полимеризации метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА) и метилметакрилата (ММА).

Очистку мономеров, инициатора ДАК и дилатометрическое исследование кинетики полимеризации проводили так же, как в работе [1]. Длительность периодов индукции  $\tau$  определяли экстраполяцией линейных участков кинетических кривых к цулевому превращению. В качестве исследуемых добавок использовали амины, синтезированные одним из авторов (Скрипко): диметилди-(*n*-фениламинофенокси)силан (I), диметилди-(*n*-β-нафтиламинофенокси)силан (II), 2-окси-1,3-ди-(*n*-фениламинофенокси)пропан (III) и 2-окси-1,3-ди-(*n*-β-нафтиламинофенокси)пропан (IV).

Все исследованные амины оказались эффективными ингибиторами полимеризации, протекающей в атмосфере воздуха (рис. 1). Длительность индукционных периодов в случае инициированной ДАК полимеризации при 60° линейно увеличивается с ростом концентрации добавки ингибитора X (рис. 2), а по окончании индукционного периода устанавливается стационарная кинетика. В бескислородных условиях вещества I–IV не оказывают влияния на кинетику полимеризации и, следовательно, являются антиоксидантами.

Известно, что механизм ингибирования реакций окисления ароматическими аминами заключается в передаче атома водорода амина перекисному радикалу с образованием гидроперекиси и малоактивного радикала ингибитора, который обычно обрывает еще одну растущую цепь. Амины I–IV являются бифункциональными ингибиторами, следовательно, можно ожидать, что стехиометрический коэффициент ингибирования  $\mu$  будет равен четырем. Значения  $\mu$  могут быть найдены из сопоставления скорости инициирования полимеризации  $w_i$  и скорости расходования ингибитора —  $d[X]/dt$ , где

$$w_i = 2fk_{\text{рас}}[\text{ДАК}] = 2,21 \cdot 10^{15} \cdot [\text{ДАК}] \exp -30750/RT [2]$$

Из таблицы видно, что стехиометрические коэффициенты во всех случаях больше четырех. По-видимому, это связано с регенерацией исходного амина, вследствие того, что взаимодействие радикала ингибитора с