

лении растворителя характер релаксационной кривой на низких частотах изменяется так, как если бы ММ уменьшалась. Действительно, величина M_c при растворении увеличивается [5], следовательно, отношение M/M_c , определяющее поведение полимерной системы на низких частотах, уменьшается. Если бы наблюдаемый релаксационный процесс соответствовал первой моде колебаний в модели гауссовых субцепей, характер релаксационной кривой должен был бы сохраняться, в то время как абсолютное значение η^* должно изменяться пропорционально концентрации полимера [4], что не соответствует экспериментальным данным.

Из рис. 1, б следует также, что наблюдаемый процесс не связан с ассоциацией молекул ПЭГ, так как для внутримолекулярной ассоциации характер частотной зависимости η^* не зависит от степени разбавления, а для межмолекулярной ассоциации релаксационная кривая должна смещаться в область низких частот, поскольку при разбавлении вероятность образования ассоциатов уменьшается и время релаксации увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beevers M. S., Elliot D. A., Williams G. Polymer, 1980, v. 21, № 1, p. 13.
2. Barlow A. J., Erginsav A. Polymer, 1975, v. 16, № 2, p. 110.
3. Григорьев С. Б., Кукорина С. А., Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. Вестн. ЛГУ, 1981, № 4, с. 112.
4. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1907.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 440.
6. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976, с. 376.
7. Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. Акуст. журн., 1974, т. 20, № 2, с. 288.
8. Будтов В. П. В кн.: Реология (полимеры и нефть). Тр. Всесоюз. школы по реологии. Новосибирск: Институт теплофизики АН СССР, 1977, с. 7.
9. Литовиц Т., Дэвис К. В кн.: Физическая акустика/Под ред. Мэддона У. М.: Мир, 1968, т. 2, с. 298.
10. Mouseev A. I., Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 941.
11. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. Акуст. журн., 1973, т. 19, № 5, с. 671.
12. Konig W., Mutschke W., Pechhold W. Acustica, 1969/1970, v. 22, № 2, p. 253.
13. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Mouseev A. I. Вестн. ЛГУ. Физика. Химия, 1980, № 16, с. 38.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
1.IV.1985

УДК 541.64:543.422.27

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА МЕТОДОМ ЭПР

Калашник А. Т., Папков С. П.

Полимеры с ароматическими и гетероциклами в цепи, как правило, обладают парамагнетизмом, обнаруживаемым методом ЭПР [1–4]. Этот эффект проявляется в виде одиночной линии поглощения шириной 0,5–1,2 мТл с *g*-фактором свободного электрона и концентрацией 10^{14} – 10^{19} спин/г. Природа парамагнетизма указанных полимеров не всегда ясна. В литературе по этому поводу имеются противоречивые сведения [5, 6]. Однако можно однозначно утверждать, что парамагнитные свойства гетероциклоароматических полимеров связаны с системой сопряженных π -связей, которая в зависимости от конкретного полимера имеет различную протяженность и не обязательно простирается на всю длину макромолекул. Теоретические исследования природы парамагнетизма полимеров с сопряженными связями выполнены в большинстве

случаев на примере карбоневых полимеров – полиенов, полиаценоов и др. [7].

В настоящей работе рассматриваются вопросы о происхождении парамагнетизма и температурной зависимости сигнала ЭПР для поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД), полимера с большой длиной непрерывного сопряжения. В работе [8] было описано долгоживущее триплетное состояние в ПОД при облучении пленки этого полимера дневным рассеянным светом в вакууме. Характерной особенностью возбужденного состояния, возникающего под действием света, а также, как будет видно из дальнейшего изложения, и под действием температуры, является практически неограниченное время его жизни в вакууме при комнатной температуре: в фотовозбужденном образце, который хранился в вакууме в условиях, исключающих его облучение в течение 1,5 лет, концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) практически не изменялась.

Для исследований использовали ПОД с характеристической вязкостью 2,2 дл/г. Полимер высаживали из раствора в концентрированной серной кислоте в воду в виде волокна или пленки, которые затем промывали водой и нейтрализовали раствором бикарбоната натрия. Контроль за содержанием серной кислоты в образцах осуществляли масс-спектрометрически. Это было возможно благодаря тому, что при нагревании ПОД, содержащего остатки серной кислоты, в области температур 320–350° образуется SO₂, который и регистрируется. В отсутствие кислоты SO₂ не образуется. Тщательный контроль за содержанием кислоты был необходим ввиду огромного ее влияния на проявление парамагнетизма в полимере. Опыты проводили на радиоспектрометре «Рубин». Характеристика прибора дана в работе [9]. Помещенные в стеклянные ампулы образцы после вакуумирования нагревали непосредственно в резонаторе с помощью температурной приставки от комнатной температуры до 400°. Опыты проводили с двумя сериями образцов. Для первой серии вакуумирование проводили при комнатной температуре с принятием мер, предотвращающих облучение образцов светом, для второй серии откачку проводили на свету. В последнем случае образец изменял окраску, и по мере изменения окраски появлялся сигнал ЭПР, интенсивность которого возрастала с увеличением глубины окраски. В первом случае (когда образец не подвергался облучению) окраска при вакуумировании не изменялась, и регистрировался слабый сигнал на уровне чувствительности прибора. В образцах, тщательно отмытых от кислоты, сигнал ЭПР при облучении светом и при нагревании появлялся в виде узкой линии с шириной 0,5–1,0 мТл, как это характерно для полимеров с системой сопряженных связей, и *g*-фактором свободного электрона (рис. 1, а). В том случае, когда в образце присутствовала кислота (~2% по весу), сигнал преобразовывался в несимметричный, плохо разрешенный спектр, имеющий несколько линий (рис. 1, б). Весь изложенный ниже материал касается только образцов полимера, свободных от кислоты.

Температурная зависимость концентрации ПМЦ представлена на рис. 2. Как видно, образец, облученный при вакуумировании (кривая 1), содержал ПМЦ, концентрация которых изменялась в некоторых пределах (от 7·10¹⁵ до 9,8·10¹⁵ спин/г) в зависимости от способа получения пленки или волокна. С повышением температуры концентрация ПМЦ начинает уменьшаться и при ~125° падает до уровня, регистрируемого в исходном необлученном образце. С дальнейшим повышением температуры (>130°) концентрация ПМЦ весьма быстро возрастает, достигает максимума при 200±10° и затем резко спадает до минимального значения при 240°. Наблюдающийся рост концентрации ПМЦ выше 320° уже связан с началом термического распада полимера, и здесь сигнал ЭПР обусловлен парамагнетизмом образующихся свободных радикалов.

В необлученных образцах выше 130°, так же как и в подвергавшихся облучению, возникают большие количества ПМЦ, концентрация которых достигает максимума при той же температуре 200° и дальнейший ход ее изменения аналогичен облученным образцам (рис. 2, кривая 2). При повторном нагревании после охлаждения судьба сигнала ЭПР зависит от того, при какой температуре прерывается первичное нагревание. Если оно прерывалось до 200°, т. е. до достижения максимума, то при повторном нагревании концентрация ПМЦ не изменяется вплоть до максимальной температуры первичного нагревания, затем возрастает, достигая максимума при 200°, и дальше воспроизводится ход кривой, как и в слу-

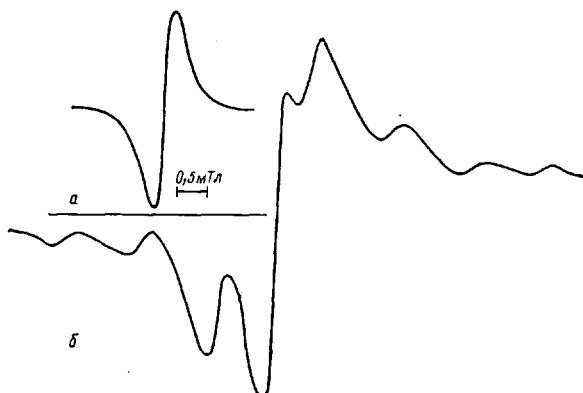


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов ПОД, не содержащего H_2SO_4 (а) и с 2% H_2SO_4 (б)

чае первичного нагревания. Если же первичное нагревание прерывалось в области температур максимального спада интенсивности сигнала ЭПР (при 250°), то повторное нагревание образца не приводило к его возникновению (рис. 2, кривая 3), не считая небольшого подъема при $\sim 210^\circ$, который, по-видимому, появлялся вследствие неполной релаксации системы при первичном нагревании. Необычный ход температурной зависимости сигнала ЭПР, как и сам факт его появления при нагревании ПОД в области 130 – 250° или под действием света, легко объяснить, если принять, что возникновение ПМЦ возможно за счет неравновесных конформаций макромолекул ПОД, которые приводят к напряженным состояниям.

Здесь необходимо остановиться на влиянии гибкости (жесткости) макромолекул на их равновесные конформации, так как описываемые электронные эффекты тесно связаны с этой характеристикой макромолекул. В отличие от гибкоцепных полимеров, где равновесным является состояние макромолекул со свернутыми конформациями, полимеры с повышенной жесткостью цепей, к числу которых принадлежит ПОД, характеризуются равновесным состоянием, при котором макромолекулы находятся в более выпрямленных конформациях. При достаточной жесткости цепей полимер способен с целью сохранения минимального объема системы даже к самоупорядочению с образованием мезофазы [10]. Осаждение из раствора исследуемого полимера происходит с большой скоростью, т. е. в условиях, когда макромолекулы не успевают достичь равновесного выпрямленного состояния, и для сохранения более низкой свободной энергии (объема) системы они вынуждены принять неравновесные «изломанные» конформации. Это искажение конформации приводит к нарушению сопряженных л-связей и к напряженному состоянию макромолекул. Здесь важно подчеркнуть, что отклонение от равновесной

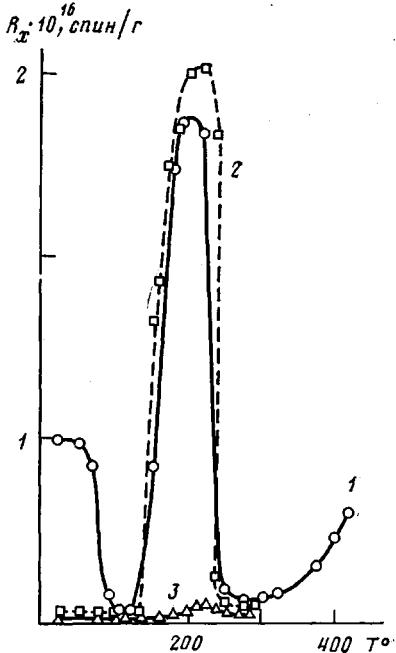


Рис. 2. Температурная зависимость сигнала ЭПР образцов ПОД, подвергавшегося облучению при вакуумировании (1), необлучавшегося (2) и подвергнутого повторному нагреванию (3)

конформации обусловлено именно неравновесностью системы. Это может быть следствием деформаций валентных связей или поворота фрагмента макромолекулы вокруг сопряженной связи на определенный угол. В обоих случаях происходит увеличение свободной энергии системы и сближение уровней основного и возбужденного состояний в протяженной системе сопряженных связей. Это обстоятельство делает возможным появление возбужденных состояний под действием квантов видимого света или теплового воздействия и заселение триплетных уровней, как предсказывает теория [6, 7].

Представления о неравновесных конформациях жестких макромолекул ПОД как причине возникновения парамагнитного состояния позволяет объяснить весьма необычную зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры. Уменьшение концентрации фотовоизбужденных ПМЦ (рис. 2, кривая 1) при нагревании до 125° вызывается выделяющейся под действием температуры водой, сорбированной полимером. Вода, являясь тушителем триплетов, в связанном состоянии неактивна, и ее действие проявляется лишь в момент выделения. Надо отметить, что удаление влаги приводит к контракции объема с образованием дополнительных перенапряженных участков. Поэтому повторное облучение светом образца, прогретого до этой температуры, приводит, как показывают эксперименты, к возникновению ПМЦ большей концентрации по сравнению с исходным образцом. В области $135-200^\circ$ начинается тепловое заселение триплетных уровней. Влияние температуры проявляется в увеличении заселенности высших колебательных подуровней синглетного состояния S_1 , из которых, вероятно, происходит быстрая интеркомбинационная конверсия [11]. Сигнал ЭПР резко возрастает. Последующее падение концентрации ПМЦ выше 200° связано с тем, что в этой области температур начинается процесс β -релаксации, обнаруживаемый методами ДТА и механической спектроскопии. Процесс β -релаксации при $\sim 230^\circ$ сообщает подвижность кинетическим единицам цепи, что приводит к исчезновению парамагнитных состояний и сигнала ЭПР.

В рамках неравновесных (напряженных) состояний макромолекул можно объяснить большие времена жизни обнаруженных нами парамагнитных состояний. В самом деле, система имеет избыточную энергию из-за нарушения плоской (или почти плоской) сопряженной системы π -связей ароматических колец и гетероциклов, составляющих остов макромолекулы. Если не существует никаких механизмов снятия напряженного состояния макромолекул, то оно будет существовать, пока не изменятся внешние условия. Возможными механизмами могут быть химический (гидролиз, окисление) или термический распад макромолекул, изомеризация (*цис-транс*-переход) и т. п. В рассматриваемой системе механизмом, снимающим напряжение, является возникновение возбужденного состояния за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода при действии света или тепла сначала в синглетное, а затем в триплетное состояние (π, π^*). Это возможно благодаря тому, что в возбужденном состоянии (π, π^*) π -связь в действительности отсутствует [11] и углерод-углеродная связь приобретает возможность свободного вращения. Понижение энергии системы происходит за счет делокализации возбужденного электрона по π -системе макромолекулы. Превращение синглетного состояния в триплетное приводит к дальнейшему понижению энергии и делает возбужденное состояние более стабильным.

Таким образом, в системе происходит понижение энергии за счет возникновения триплетного состояния энергетически более выгодного, чем первоначальное напряженное состояние. В силу этого триплетное состояние является стабильным с неограниченным временем жизни в определенных условиях (вакуум и невысокие температуры). Поскольку возбужденное состояние является долгоживущим и более реакционноспособным, чем основное состояние, снижается химическая и термическая устойчивость полимера. Именно этим обстоятельством можно объяс-

нить пониженную светостойкость ПОД. Действие света сводится к активации полимера, который в результате этого становится уязвимым к различным воздействиям (гидролизу, окислению, термическому распаду).

Рассматриваемые в настоящей работе зависимости между напряженным состоянием в реальных полимерных системах, обладающих протяженными сопряжениями π-связей, и возбуждением в этих полимерах сигналов ЭПР может иметь более общее значение, чем описание конкретных эффектов в рассматриваемой здесь системе. Круг полимеров с системой π-связей достаточно широк, если иметь в виду современные термостойкие и высокопрочные полимеры, и поэтому приемы обнаружения напряженного состояния в них приобретают большое значение для изучения различных фазовых и релаксационных состояний, обусловленных технологическими приемами переработки таких полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Химия и технология полимеров, 1960, № 7/8, с. 139.
2. Кузнецов Г. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Беляков В. К., Маклаков А. И., Пименов Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1491.
3. Беляков В. К., Кособуцкий В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2452.
4. Калашник А. Т., Довбий Е. В., Милькова Л. П., Кожина Г. В., Папков С. П., Щетинин В. М., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 127.
5. Берлин А. А., Виноградов Г. А., Овчинников А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 7, с. 1398.
6. Виноградов Г. А., Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Теорет. и эксперим. химия, 1976, № 6, с. 723.
7. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Успехи химии, 1977, т. 46, № 10, с. 1835.
8. Калашник А. Т., Довбий Е. В., Кожина Г. В., Папков С. П., Семенова А. С., Волохина А. В., Похолок Т. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 805.
9. Довбий Е. В., Калашник А. Т., Кожина Г. В., Щетинин А. М., Френкель Г. Г., Папков С. П., Кудрявцев Г. И., Оприц З. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 871.
10. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 3.
11. Барлтроп Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978, с. 446.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
2.IV.1985

УДК 541.64:542.943:547.562

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ КАК ИНГИБИТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА

Пчелинцев В. В., Трунова Л. Н., Денисов Е. Т.

На примере двух фенолов нами было установлено [1], что ингибиторы по-разному тормозят окисление и окислительную деструкцию *цис*-1,4-полиизопрена (ЦПИ). Фенолы в концентрации 10^{-4} – 10^{-2} моль/л полностью подавляют деструкцию по реакции $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$, которая протекает в отсутствие ингибитора [2]. Однако в присутствии фенола появляется новая реакция, в которой участвуют феноксильные радикалы. Предполагается, что по реакции пероксидного радикала с феноксильным образуется нестойкий хинолидный пероксид, быстрый распад которого и вызывает деструкцию полимера. Поскольку при таком механизме деструкции ее важный участок – феноксильный радикал, то его структура, а следовательно, и строение исходного фенола должны отразиться на кинетических характеристиках деструкции ЦПИ. Поэтому настоящая