

констант r_1, r_2 свидетельствуют о тенденции к чередованию звеньев в структуре образующихся сополимеров. При малых конверсиях более композиционно однородные полимеры образуются при содержании в исходной смеси кислотного компонента от 60 до 80 мол. %. При других соотношениях композиционная неоднородность должна быть более выражена (на что указывают данные спектротурбидиметрического титрования) для сополимеров, полученных гетерофазной сополимеризацией в среде толуола (табл. 2).

Для проведения титрования [4–6] на основании исследования растворимости сополимера МАК – МВП выбрана система растворитель – осадитель (метанол + этанол (1 : 1) – диэтиловый эфир). Установлено, что на порог осаждения влияет только состав сополимера, а не его концентрация в растворе. В зависимости от состава осаждение сополимеров происходит в промежуточной области, соответствующей интервалу осаждения гомополимеров. Анализ кривых растворимости, т. е. зависимости относительной массы осажденного полимера w_t от объемной доли осадителя γ , показывает, что сополимеры 1 и 4 композиционно неоднородны, поскольку интегральные кривые растворимости имеют ступенчатый вид (рис. 2, кривые 2 и 5). Для однородного по составу сополимера 3 имеем крутовосходящую кривую; для сополимера 2 она более растянута (рис. 2, кривые 3 и 4). Отметим, что полученные данные в основном согласуются с диаграммой состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аввакумова Н. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Химико-технологический ин-т, 1970. 178 с.
2. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979, с. 80.
3. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 223.
4. Кленин В. И., Узланова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2273.
5. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1919.
6. Ведихина Л. И., Курмаева А. И., Аввакумова Н. И., Барабанов В. П. Рукопись деп. в ОНИИТЭхим. Черкассы, Деп. № 1199, XII-Д82. Опубл. в РЖХим, 1983, № 5C65.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27.VIII.1985

УДК 541.64 : 539.2 : 543.422.27

СПЕКТРЫ ЭПР И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА

Тверской В. С., Самойлов В. М., Котосонов А. С.

Структура ПАН-волокна, термообработанного при 200–300° в кислородсодержащей атмосфере, исследована методами ИК- и УФ-спектроскопии и др. [1–8]. Однако использование этих методов не позволило составить единого мнения о структуре термостабилизированного ПАН [3–5]. Хотя считается установленным, что при термостабилизации происходит трансформация исходной структуры ПАН в систему с сопряженными связями, предложенные в работах [6–8] структурные модели существенно отличаются друг от друга. Берлинским с сотр. [6] предложена модель полиеноового типа. Однако данная модель не учитывает процессов циклизации, имеющих, как показано в работах [7, 8], важное значение при термообработке ПАН в окислительной среде.

Наиболее вероятными для термостабилизированного ПАН являются модели, предложенные Грасси [7] и Хоутцем [8].

Модель Грасси предусматривает образование циклических структур сопряжением по связям $-C=C-$. Модель Хоутца представляет собой поликлическую ароматическую структуру, содержащую азот в качестве гетероатомов.

Создание развитой системы полисопряжения при термостабилизации сопровождается появлением большого числа неспаренных спинов. В этом случае параметры сигнала ЭПР позволяют получать информацию о структуре областей полисопряжения, в которых делокализован неспаренный спин [9].

Структурные модели и рассчитанные для них значения ширины линии сигнала ЭПР

Структура	Структурная модель	$\Delta H_{\text{эфф}} \cdot 10^{-4}$, Тл
I		12,4 *
II		13,6
III		5,1

* Рассчитано по данным, приведенным в работе [11].

В настоящей работе сделана попытка оценки пригодности приведенных выше структурных моделей термостабилизированного ПАН на основе сопоставления ширины линии сигнала ЭПР, полученной экспериментально, со значениями, рассчитанными для модельных структур.

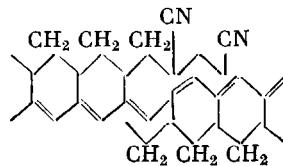
Измерение сигнала ЭПР проведено на образцах тройного сополимера ПАН (ПАН+метилакрилат+итаконовая кислота), термостабилизированных на воздухе при 220° в течение 9 ч. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре Е-109 «Вариан» при уровне СВЧ мощности $0,05$ мВт. Расчет теоретических спектров проводили на ЭВМ.

Экспериментальные значения концентрации неспаренных спинов и ширины линии сигнала ЭПР для термостабилизированного ПАН составляли $3 \cdot 10^{18}$ и $5,5 \cdot 10^{-4}$ Тл соответственно. Значение *g*-фактора (2,0034) обусловлено наличием гетероатомов азота [3].

Оценим вклад возможных механизмов уширения линии сигнала ЭПР для термостабилизированного ПАН. Известно [9], что для подобных систем наиболее существенными являются диполь-дипольные и обменные взаимодействия неспаренных спинов, а также сверхтонкие взаимодействия с магнитными ядрами, в данном случае водорода и азота. При концентрации неспаренных спинов $\sim 10^{18}$ обменные взаимодействия несущественны, а диполь-дипольное уширение, оцененное в соответствии с работой [9], не превышает $0,2 \cdot 10^{-4}$ Тл. Следовательно, сигнал ЭПР в термостабилизированном ПАН представляет собой неоднородно уширенный синглет, причем индивидуальная линия определяется главным образом диполь-дипольными взаимодействиями неспаренных спинов, а функция распределения — константами изотропного сверхтонкого взаимодействия неспаренных спинов с ядрами, имеющими магнитный момент. Поскольку ширина спин-пакета значительно меньше ширины огибающей, становится возможным получение информации о типе полисопряжения и протяженности фрагментов, содержащих неспаренный спин.

Предварительное рассмотрение модели Грасси показывает, что сохранение циклических фрагментов при межмолекулярном взаимодействии

соседних цепей ПАН маловероятно. В рамках данной модели должны существовать области полисопряжения весьма малой протяженности



В то же время наблюдаемая ширина линии сигнала ЭПР свидетельствует о значительно большей делокализации неспаренного спина, чем это возможно для структуры, предложенной Грасси. Наиболее реальным для термостабилизированного ПАН представляется наличие ароматической системы полисопряжения т. е. структуры, предложенной Хоутцем.

Проведен расчет теоретической формы линии сигнала ЭПР для поликлинических ароматических структур типа нафтирицина, обладающих различной протяженностью и конфигурацией. Расчет спиновой плотности проведен методом МОЛКАО в приближении Хюкеля; несмотря на многочисленные допущения, данный метод позволяет получить качественно верную картину распределения спиновой плотности для аналогичных систем [10]. Значение кулоновского и резонансного интегралов выбраны $\alpha = -11,22$ и $\beta = -2,39$ эВ. Возмущение, являющееся следствием замены атомных орбиталей углеродного атома атомами азота, учитывали введением коэффициентов [11] $h = 0,8$ и $K = 1$ ($\alpha_N = \alpha + h\beta$, $\beta_N = K\beta$). По рассчитанным значениям спиновой плотности определяли константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) для соответствующих ядер по известному соотношению Мак-Коннела [11]: $a = Q\rho_a$, где a — константа СТВ: Q — константа Мак-Коннела, соответствующая $23 \cdot 10^{-4}$ для ядер водорода и $28 \cdot 10^{-4}$ Тл для ядер азота; ρ_a — спиновая плотность.

Ширину линии сигнала ЭПР для теоретического спектра рассчитывали по формуле, приведенной в работе [9]

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\sum^H a_H^2 I_H (I_H + 1) + \sum^N a_N^2 I_N (I_N + 1)},$$

где a_H и a_N — константы СТВ, а I_H и I_N — спины ядер водорода и азота соответственно.

Полученные результаты приведены в таблице.

Очевидно, что расчетные значения ширины линии сигнала ЭПР для структур I и II более чем в 2 раза превышают экспериментальное значение. По-видимому, «линейные» структуры типа нафтирицина не являются основными для термостабилизированного ПАН.

Расчеты показывают, что существенно меньшей ширины линии следует ожидать для более конденсированных структур с «двумерной» организацией. Полученное для структуры III расчетное значение ширины линии сигнала ЭПР составляет $5,1 \cdot 10^{-4}$ Тл и хорошо согласуется с экспериментальными значениями. В работе [1] отмечалось, что подобные структуры могут образовываться лишь после термообработки ПАН при $600-800^\circ$. Следует отметить, однако, что для подобных структур следует ожидать ширины линии сигнала ЭПР, близкой к экспериментальной даже при несколько меньшем числе циклов во фрагменте. Кроме того, вероятность стабилизации неспаренного спина увеличивается с ростом размеров областей делокализации, поэтому параметры сигнала ЭПР будут характеризовать наиболее конденсированную часть термостабилизированного ПАН.

Таким образом, в результате настоящей работы показано, что наблюдаемая степень делокализации неспаренных спинов в структуре термостабилизированного ПАН хорошо объясняется наличием конденсированных

ароматических фрагментов, содержащих $\sim 8-12$ колец и включающих азот в качестве гетероатома.

В заключение отметим, что рассмотренные нами структурные модели не включали кислород в форме различных функциональных групп, как это предлагается в работах [12, 13]. Представляется, что наличие кислорода во фрагментах полисопряжения может приводить к некоторому изменению в распределении спиновой плотности вследствие частичной локализации неспаренного спина на ядрах кислорода, не обладающих магнитным моментом. В то же время, образование кислородсодержащих функциональных групп может приводить к нарушению полисопряжения, и, следовательно, к уменьшению протяженности фрагментов полисопряжения. Учет этих факторов может позволить дальнейшую детализацию структуры термостабилизированного ПАН.

Авторы благодарны Б. А. Гланцу за проведение расчетов на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касаточкин В. И., Каргин В. И. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 5, с. 1084.
2. Bahl O. P., Manocha J. M., Jain G. C. J. Sci. Ind. Res., 1979, v. 38, № 1411, p. 537.
3. Hasegawa S., Shimizu I. J. Appl. Phys. Japan, 1970, v. 9, № 8, p. 953.
4. Sootha C. D., Tripatti I. C. Carbon, 1975, v. 13, № 2, p. 147.
5. Гачковский В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2207.
6. Берлин А. А., Дубинская А. М., Московский Ю. С. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 3, с. 1938.
7. Grassy N., Hay J. N. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, p. 189.
8. Houtz R. C. Text Res. J., 1950, v. 20, № 11, p. 776.
9. Лебедев Я. С., Муромцев В. И. ЭПР и релаксация стабилизированных свободных радикалов. М.: Химия, 1972.
10. Блюменфельд Л. А., Кукушкин А. К. Курс квантовой химии и строения молекул. М.: МГУ, 1980, с. 130.
11. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. М.: Мир, 1973.
12. Warner S. B., Peebles L. H., Uhlmann D. R. J. Mat. Sci. Engng, 1979, v. 14, № 3, p. 556.
13. Watt W. In: Carbon'80. III Internat. Carbon Conf. (Internat. Kohlenstofftagung). Baden-Baden, 1980, S. 688.

Поступила в редакцию
2.IX.1985

УДК 541.64 : 542.952

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Круглова В. А., Анненков В. В., Большидовская Р. Л.,
Добрынина Л. М., Калабина А. В.

Полимеры на основе N-винилпирролидона (ВПД) находят применение в медицине, в частности для детоксикации крови [1]. С другой стороны, полимеры винилазолов (ВАЗ) обладают тромболизирующими и антиоксидантными свойствами [2]. С целью получения новых физиологически активных полимеров в настоящей работе изучена сополимеризация ВПД с рядом ВАЗ: 1-винил-3-амино-1,2,4-триазолом (ВАТ-3), 1-винил-3-ациламино-1,2,4-триазолом (ВААТ-3), 5-винилтетразолом (ВТ) и 1-винил-5-аминотетразолом (ВАТ-4).

ВАТ-3 (т. пл. 132°), ВААТ-3 (т. пл. 161°), ВТ (т. пл. 127°) и ВАТ-4 (т. пл. 156°) синтезировали и очищали по методикам [3, 4]. ВПД очищали многократной вакуумной перегонкой (т. кип. 65°/0,19 кПа, n_D^{20} 1,5117); растворители и инициатор (ДАК) — по обычным методикам [5, 6]. Сополимеры синтезировали в ампулах в атмосфере инертного газа при 60°. По окончании реакции сополимеры осаждали диэтиловым эфиrom, очищали переосаждением и промывкой осадителем, сушили в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по данным элемент-