

Освобождающийся амин является источником новых цепей. Свободный ТМА действительно обнаруживается в системе на любой стадии методом ИК-спектроскопии.

Детальный анализ механизма полимеризации в настоящее время затруднен, однако имеющиеся количественные данные позволяют оптимизировать процесс получения макромономеров. Предельно высокие значения функциональности достигаются проведением полимеризации при низких концентрациях инициатора и температуре. Как следует из таблицы и рис. 2, макромономеры с  $f_n \approx 1$  можно получить за одинаковый промежуток времени при различных концентрациях ТМА. В этом случае определяющим критерием оказываются требования к ММ, которые могут лежать в интервале 1500–3200.

Одностадийный синтез макромономеров ПЭО с винилэфирной концевой группой и их последующие превращения открывают путь к введению фрагментов ПЭО в различные системы с целью придания им характерных для ПЭО свойств — гидрофильности, антистатичности, сорбции катионов и т. п.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yamashita J., Ito K., Nakanita F. // Makromolek. Chem. 1969. B. 127. № 1. S. 292.
2. Kazanskii K. S., Solovyanov A. A., Entelis S. G. // Advances in Ionic Polymerization. Warszawa, 1975. P. 77.
3. Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 21. С. 1697.
4. Rempp P., Franta E. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 58. № 1. P. 1.
5. Ito K., Tsuchida H., Hayashi K., Kitano T., Jamada E., Matsumoto T. Polymer J. 1985. V. 17. № 7. P. 827.
6. Ермолаева Т. А., Любомиров И. В., Позняк Т. И., Лисицын Д. М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1975. № 1. С. 49.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 57.
8. Hamaide T., Revillon A., Guyot A. // Europ. Polymer. J. 1984. V. 20. № 9. P. 855.
9. Kazanskii K. S., Solovyanov A. A., Entelis S. G. // Europ. Polymer J. 1971. V. 7. № 10. P. 1421.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
4.VII.1986.

УДК 541.64:543.422.27

#### СПИН-МЕЧЕНЫЕ КАУЧУКИ С ЖЕСТКО СВЯЗАННЫМ НИТРОКСИЛЬНЫМ ЦЕНТРОМ

Барашкова И. И., Мартин В. В., Анфимов Б. Н.,  
Вассерман А. М., Володарский Л. Б.

Спиновые метки и зонды в последние годы широко применяют при исследовании молекулярной динамики полимеров и биополимеров [1, 2]. Особый интерес для физикохимии полимеров и молекулярной биологии представляет спин-меченные макромолекулы с жестко связанным нитроксильным центром, так как подвижность таких центров непосредственно отражает локальную подвижность полимерных цепей.

В настоящее время известно лишь несколько полимеров, в которых нитроксильный центр жестко связан с полимерной цепью: ПЭ [3], ПС [4], сополимер хлорангидрида терефталевой кислоты и 1,10-декандиола [5]. Получение таких полимеров, как правило, представляет собой самостоятельную задачу.

В данной работе предложен простой способ получения спин-меченых макромолекул с жестко связанным нитроксильным центром и методом ЭПР изучена их локальная молекулярная подвижность. Получение спин-меченых макромолекул проводят по реакции полимеров, содержащих двойные связи, с гетероциклическим парамагнитным нитроном — 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксилом (I) [6]. Реакция протекает по следующей схеме:

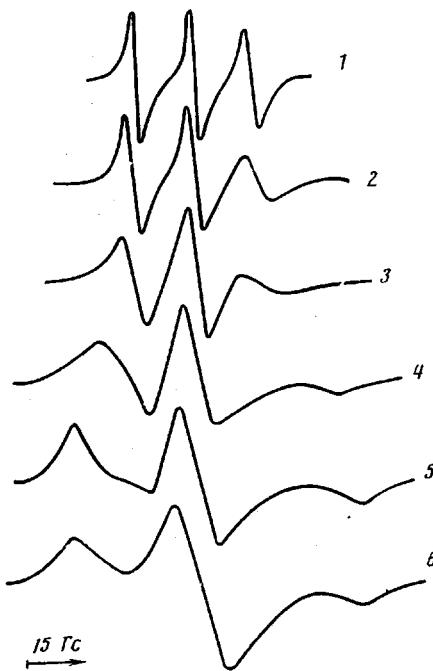
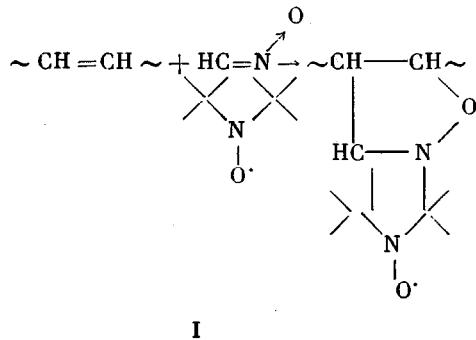


Рис. 1. Спектры ЭПР спин-меченого дивинильного каучука при 368 (1), 303 (2), 283 (3), 271 (4), 248 (5) и 186 К (6)

В данной работе получены спин-меченные метилвинилпиридиновый, хлоропреновый и дивинильный каучуки.

При получении спин-меченого метилвинилпиридинового каучука (СК МВП-15-АРК) с  $M=3 \cdot 10^5$  реакционная смесь состояла из 2,5 г ( $1,77 \cdot 10^{-2}$  моль) радикала I в 2%-ном растворе полимера ( $3,24 \cdot 10^{-2}$  мономерных звеньев) в хлороформе, в случае полихлоропрена с  $M=2,2 \cdot 10^5$  — из 3,5 г ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль) радикала I в 2%-ном растворе полимера ( $2,27 \cdot 10^{-2}$  моль мономерных звеньев) в хлороформе, для каучука СКД с  $M=2,5 \cdot 10^5$  — из 4 г ( $2,83 \cdot 10^{-2}$  моль) радикала I в 2%-ном растворе полимера в хлороформе. Все реакционные смеси выдерживали при 333 К в атмосфере аргона в течение 20 ч. Полимеры высаживали в этанол и отмывали от непрореагировавшего радикала повторным переосаждением. Содержание меток в спин-меченом полиметилвинилпиридине ~1 на 2000 мономерных звеньев, в хлоропреновом каучуке — 1 на 800 мономерных звеньев, в СКД — 1 на 900 мономерных звеньев. Таким способом спиновая метка может быть жестко связана практически с любым природным или синтетическим полимером, содержащим двойные связи.

Спектры ЭПР спин-меченых каучуков регистрировали на стандартном ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона при частоте модуляции 100 кГц и амплитуде модуляции 0,5 Гс.

Примеры спектров ЭПР спин-меченого СКД приведены на рис. 1; температурные зависимости времени корреляции вращения метки и зонда — 2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксила в каучуках представлены на рис. 2. Времена корреляции вращения  $\tau$  определяли традиционными методами [2]; в области медленных движений при определении времени корреляции использовали модель скачкообразной диффузии на большие углы.

Для трех спин-меченых полимеров наблюдаются общие закономерности. В области быстрых движений ( $10^{-10} < \tau < 5 \cdot 10^{-9}$  с) характеристические времена вращения метки на ~1,5–2 порядка больше, чем зонда. Это не удивительно, так как метка движется вместе с участком полимерной цепи, тогда как зонд — низкомолекулярная частица, не связанная химически с полимерной матрицей. Неожиданным оказался тот факт, что в области

медленных движений ( $10^{-8}$ – $10^{-7}$  с) времена корреляции вращения метки и зонда отличаются незначительно.

Для того чтобы понять причины наблюдаемых особенностей, времена корреляции вращения метки и зонда в одном из каучуков — дивинильном были сопоставлены с характеристическими временами релаксационных процессов близкого по строению полимера — натурального каучука [7] (рис. 2, а). На рис. 2, а приведены характеристические времена релакса-

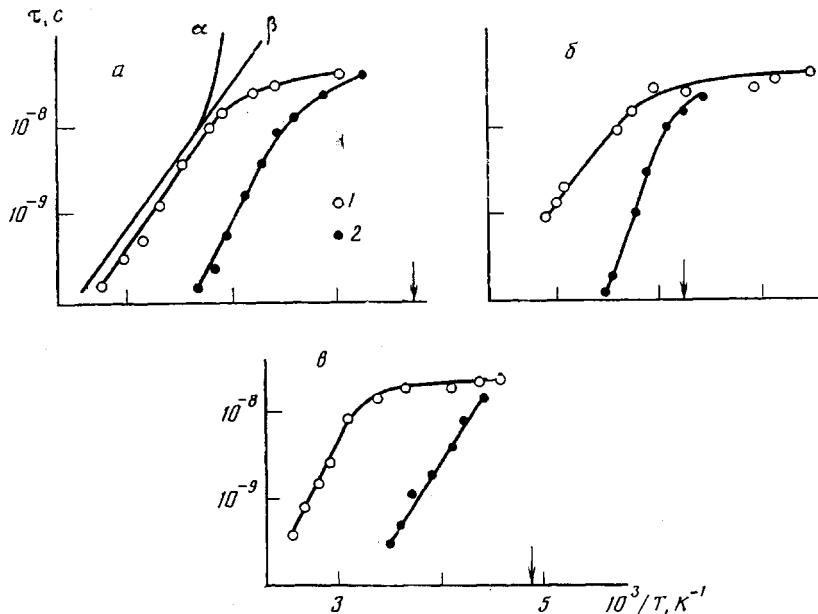


Рис. 2. Температурные зависимости времени корреляции вращения спиновой метки (1) и зонда (2) в дивинильном (а), хлоропреновом (б) и метилвинилпиридиновом каучуках (в). Стрелками указаны температуры стеклования полимеров

ционных процессов в натуральном каучуке, определенные методами механической и диэлектрической релаксации и ЯМР. Из приведенных результатов следует, что в области быстрых движений характеристические времена вращения метки и объединенного  $\alpha+\beta$ -релаксационного процесса полимера отличаются незначительно. Небольшое отличие может быть вызвано тем, что  $T_c$  натурального каучука (198 К) немного выше, чем каучука СКД (173 К) [8], т. е. сегменты НК обладают несколько меньшей подвижностью, чем сегменты СКД.

В области медленных движений (вблизи  $T_c$ ) характеристические времена вращения метки и зонда значительно меньше, чем времена  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов полимера. Это, по нашему мнению, вызвано тем, что времена вращения меток и зондов в полимерах, измеренные традиционными методами ЭПР-спектроскопии в области медленных движений, характеризуют не средние значения частот их вращения, а высокочастотную ветвь распределения по частотам [2]. Ширина распределения по частотам вращения для метки и зонда может отличаться, и не исключено, что это отличие — причина наблюдаемого явления. Для получения надежной информации о молекулярной динамике спин-мечены полимеров вблизи и ниже  $T_c$  полимера необходимо использовать методы, позволяющие регистрировать «сверхмедленные» вращения меток и зондов с характеристическими временами до  $10^{-3}$  с (ЭПР-спектроскопия с переносом насыщения, спиновое эхо).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Метод спиновых меток. Теория и применение/Под ред. Берлинера Л. М., 1976. 210 с.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 242 с.
3. Bullock A. T., Cameron G. G., Smith P. H. // Europ. Polymer J. 1975. V. 11. № 9. P. 617.
4. Friedrich C., Noel C., Ramasseul R., Rossa T. A. // Polymer. 1980. V. 21. № 2. P. 232.
5. Sundholm F., Wasserman A. M., Barashkova I. I., Timofeev V. P., Buchachenko A. L. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 7. P. 733.
6. Volodarsky L. B., Martin V. V., Leluch T. F. // Tetrahedron Letters. 1985. V. 26. № 39. P. 4801.
7. Tormala P. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1979. V. 17. № 2. P. 297.
8. Справочник химика. Т. 6. Л., 1967. С. 208.

Институт химической физики АН СССР  
Новосибирский институт органической  
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
8.VII.1986

УДК 541.64:542.954

## *мета*-ИЗОМЕРНЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДЫ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б.,  
Бабчиницер Т. М., Комарова Л. И., Астанков А. В.

Ранее показано, что структуру и свойства полифениленсульфидов (ПФС) можно регулировать в широких пределах изменением соотношения *пара*- и *ortho*-изомерных фениленовых звеньев в полимерах путем сополиконденсации смеси *n*- и *o*-дихлорбензолов с сульфидом натрия [1, 2]. Марвелом с сотр. [3] синтезированы ПФС с *m*-замещенными звеньями сополиконденсацией *m*-фенилендитиолята натрия с *m*- или *n*-дибромбензолом. Недавно поли-*m*-фениленсульфиды (I) использованы для получения на их основе высокопроводящих полимерных комплексов с электроноакцепторами [4, 5]. Имеется также патентное сообщение о возможности получения ПФС сополиконденсацией смеси *n*- и *m*-дигалогенбензолов с сульфидом натрия [6]. В связи с этим целесообразно подробнее исследовать сополиконденсацию *n*- и *m*-дигалогенбензолов с сульфидом натрия и изучить влияние изомерии на структуру и свойства ПФС.

ПФС синтезировали сополиконденсацией смеси изомеров *n*- и *m*-дибромбензолов в мольном соотношении от 10 : 1 до 0,5 : 1 с избытком сульфида натрия в среде N-метилпирролидона при 200° в течение 6 ч по аналогии с методикой [1]. ПФС очищали экстракцией хлористым метиленом в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Из продуктов реакции выделили элементарную серу. Чтобы определить соотношение изомерных звеньев в полимерах, использовали методы ПМР и количественной ИК-спектроскопии [7]. Для анализа в ИК-спектрах выбрали полосы 780 и 819 см<sup>-1</sup> внешнеплоскостных колебаний *m*- и *n*-дизамещенных бензольных колец, для оптических плотностей которых в максимуме полосы поглощения выполняется закон Ламберта – Бера. Количественную оценку проводили по калибривочному графику зависимости отношения оптических плотностей в максимуме полос поглощения 780 и 819 см<sup>-1</sup> от отношения концентраций *m*- и *n*-дизамещенных бензольных колец в специально приготовленных в тех же соотношениях смесях гомополимеров поли-*n*-фениленсульфида (II) и I. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20 в таблетках с KBr