

пературах (выше температуры микрорасслаивания) объясняется уменьшением локальных концентраций субстрата вследствие микросинерезиса транспортных областей геля ГКС, приводящего к уменьшению доступности активных центров («схлопыванию» микрореакторов).

Наличие диффузионных осложнений при микрорасслаивании ярко проявляется в реакциях с участием достаточно крупных субстратов. Ранее были исследованы особенности димеризации бутадиена-1,3 с получением 3-метил-1,4,6-гептатриена на ГКС: СКЭПТ — ПВП — $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ [4]. Обнаружено, что состав продуктов реакции и начальная скорость димеризации изменяются с изменением температуры.

Зависимость начальной скорости олигомеризации бутадиена-1,3 от аррениусовых координат состоит из двух участков с перегибом в области 333 К (рис. 3). На первом участке при низких температурах значение эффективной энергии активации олигомеризации бутадиена составляет $34,7 \pm 1,7$ кДж/моль, что характерно для кинетического режима реакции. На втором участке (>333 К) реакция протекает в диффузионном режиме — значение эффективной энергии активации равно $10 \pm 0,5$ кДж/моль. Кроме того, если на первом участке селективно образуется димер бутадиена 3-метил-1,4,6-гептатриен (95–98 %), то на втором в продуктах реакции появляются тримеры и высшие олигомеры (до 18 %). Изменение режима протекания процесса не находило объяснения в рамках традиционной макрокинетической схемы. Выдвинутый адаптационный механизм функционирования ГКС позволяет понять, прогнозировать и управлять селективностью и режимом протекания процессов путем варьирования степени сшивания ГКС, природы растворителя и температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Прудников А. И. // Хим. пром-сть. 1979. № 11. С. 16.
2. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г., Плужнов С. К., Прудников А. И., Мартынова М. А., Ульянова М. В. М., 1980. 20 с.— Деп. в ВИННИТИ 26.08.80, № 2290.
3. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., 1986.
4. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Калинина Л. П., Попов В. Г., Прудников А. И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 984.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
18.I.1988

УДК 541.64:539.199

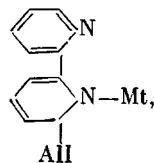
МИКРОТАКТИЧНОСТЬ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО В РАЗЛИЧНЫХ АНИОННЫХ СИСТЕМАХ

Хачатуров А. С., Абраменко Е. Л., Новоселова А. В.,
Федорова Л. А., Ерусалимский Б. Л.

Малая чувствительность микротактичности ПАН к природе инициирующих агентов и варьированию условий полимеризации является давно известным фактом. Однако большинство работ в этой области сосредоточено на характеристике ПАН, полученного при радикальном инициировании (см. библиографию в работе [1]), а немногие исследования структуры ПАН, образующегося в анионных системах [2–4], не выходят за пределы триадных оценок. В связи с этим мы сочли целесообразным получить спектры ЯМР высокого разрешения для серии образцов ПАН, синтезированных в существенно различных условиях анионной полимериза-

ции. Соотнесение хим. сдвигов со всеми вариантами триад и пентад было ранее выполнено в работах [1, 5, 6] на примерах свободнорадикального ПАН.

В качестве инициаторов использовали *n*-бутиллитий (БЛ), *трет*-бутоксид лития (БОЛ), дипропилбутилкарбонат лития (ДПБЛ) и анионные агенты на основе переходных металлов VI группы. В число последних были включены *трист*-*п*-аллилхром (ТПХ), *тетра*-*п*-аллилмolibден (ТПМ), *тетра*-*п*-аллильвольфрам (ТПВ) и продукты их взаимодействия с 2,2'-дипиридином (ДП), т. е. соединения, содержащие фрагменты



где Mt – эквивалент атома металла VI группы и All – аллильная группа [7, 8]. В случаях БЛ и ДПБЛ полимеризацию проводили в толуоле, во всех остальных – в ДМФА или в смешанном растворителе ДМФА – толуол. Для сравнения был также получен ПАН при радикальном инициировании. Условия проведения полимеризации приведены в табл. 1.

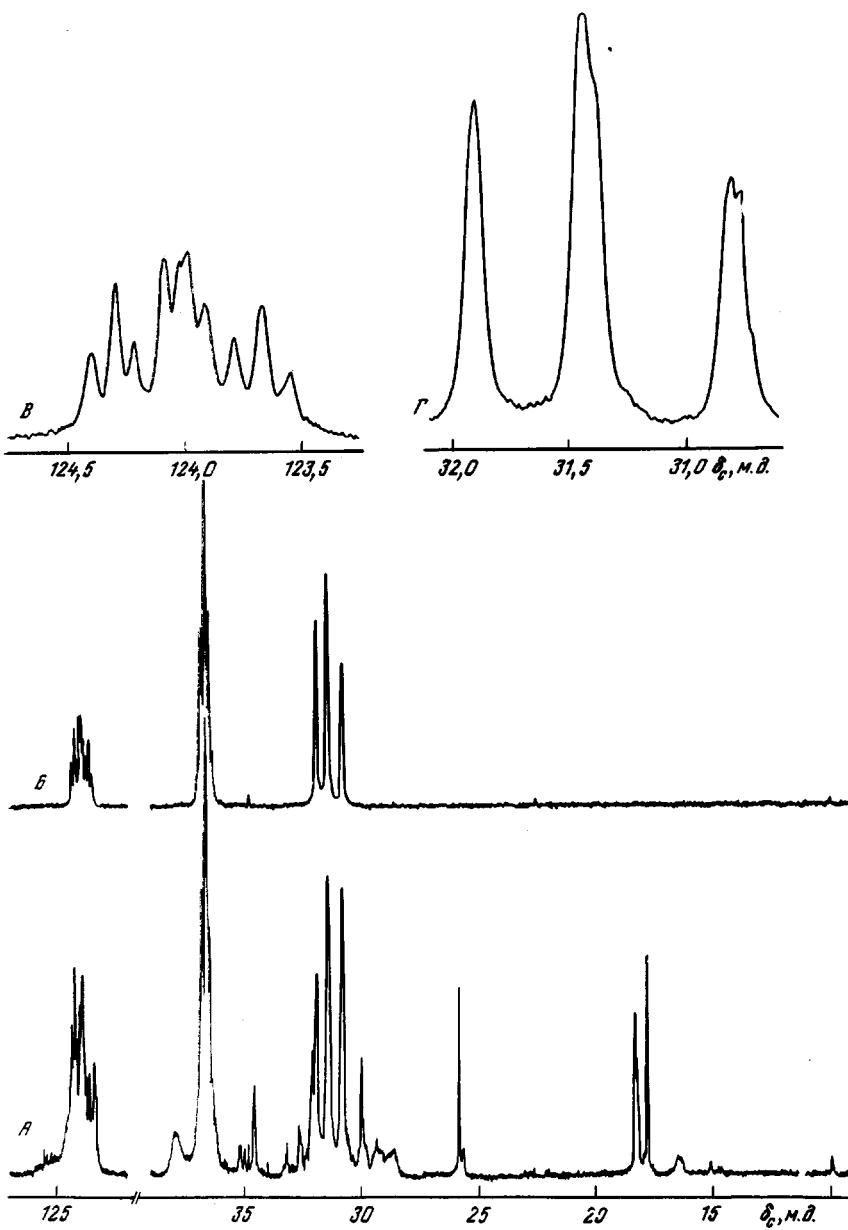
Как оказалось, тонкая детализация микроструктуры ПАН приводит к обнаружению некоторых различий в микротактичности полимеров, образующихся при варьировании природы инициатора и реакционной среды. Однако в количественном отношении эти различия резко отличаются от тех, которые подобное варьирование вызывает при полимеризации мономеров метакрилатного ряда. Возможные причины этой специфики будут обсуждены после изложения результатов настоящей работы.

Подготовка реагентов и методика полимеризации описаны для литиевых инициаторов в работах [9, 10] и для производных металлов VI группы – в работах [7, 8]. Характеристическую вязкость ПАН определяли в ДМФА при 25°.

Спектры ЯМР ^{13}C образцов ПАН снимали при комнатной температуре на спектрометре «Брукер АМ-500» с частотой углеродного резонанса 125 МГц в импульсном режиме с полным подавлением спин-спинового взаимодействия С–Н. Импульсы длительностью 12 мкс (около 90°) следовали с задержкой 6 с. Полученные в результате преобразования Фурье-спектры с шириной 25 кГц регистрировали в 64 К памяти ЭВМ Аспект-3000. Необходимое отношение сигнал/шум достигалось после накопления от $\sim 10^3$ до $\sim 10^4$ сигналов свободной индукции. Спектры представляют собой группы взаимно перекрывающихся линий (для краткости будем их называть мультиплетами). Для улучшения разрешения компонент мультиплетов осуществляли математическую обработку спектров, но в связи с искажением соотношения интенсивностей такие спектры для количественных измерений не использовали. Отнесение линий проводили как в работах [5, 6] с некоторыми изменениями, отмеченными далее. В качестве внутреннего стандарта использовали сигнал ДМСО 43,50 м.д. Объектами изучения служили растворы ПАН (10–15 г/дл) в ДМСО- d_6 ; в отдельных случаях для повышения разрешения концентрацию понижали до 3–5 г/дл.

Таблица 1
Условия получения и нумерация образцов полиакрилонитрила

Образец, №	Инициатор	Концентрация, моль/л	Растворитель	T°	[η] ПАН, дл/г
1	БОЛ	0,0005	ДМФА	-60	7,8
2	БОЛ	0,002	»	-60	3,3
3	ДПБЛ	0,02	Толуол	-50	1,0
4	БЛ	0,01	»	-50	1,2
5	БЛ	0,05	»	-50	0,3
6	Персульфат калия	–	ДМФА	18	2,8
7	ТПХ	0,007	ДМФА (65 об.%) – толуол	-60	10,9
8	ТПВ-2ТГФ	0,007		-60	6,4
9	ТПМ-ТГФ	0,007		-60	0,8
10	ТПХ-ДП	0,007		-60	1,8
11	ТПВ-2ТГФ-ДП	0,007		-60	6,4
12	ТПМ-ТГФ-ДП	0,007		-60	1,0



Спектры ЯМР ^{13}C образцов ПАН. A – обзорный спектр образца 5; B – обзорный спектр образца 1; G , F – растянутые участки спектра нитрильного и метинного атомов углерода соответственно (образец 1)

Использованные условия обеспечили достаточно хорошее разрешение спектров ЯМР ^{13}C для большинства из изученных образцов ПАН (рисунок). В частности, для ПАН, синтезированного радикальной полимеризацией, почти полностью разделились компоненты триплета метинного углерода ---CH_2 , отвечающие триадным конфигурациям звеньев, причем даже без дополнительной обработки выявляется дальнейшее расщепление каждой из компонент. Достаточно отчетливо проявляются как 10 компонент мультиплета С-атома нитрильной группы (отражающих содержание пентадных конфигурационных последовательностей в макромолекуле),

так и деление мультиплета на три группы полос, отвечающих триадному сочетанию звеньев. Столь же четко обнаруживаются компоненты сигнала метиленового углерода (37,00; 36,84; 36,68; 36,54 и 36,41 м.д. на рисунке, *B*), соответствующие конфигурационным тетрадам, но для количественного анализа их расщепление недостаточно.

Для определения характеристик микротактичности полимеров использовали сигналы ЯМР метинного (конфигурационные триады звеньев, рисунок, *Г*) и нитрильного (триады и пентады — рисунок, *В*) С-атомов. Измерение площадей компонент триплета проводили усреднением данных, полученных как электронным интегрированием, так и графическим разделением с последующим взвешиванием или измерением площадей планиметром. Для мультиплета нитрильного углерода применяли только графическое разделение.

В спектрах ряда образцов (особенно 4 и 5 в табл. 1) помимо основных сигналов трех типов С-атомов звена акрилонитрила имеются дополнительные линии (рисунок, *A*), отражающие, по-видимому, структурные дефекты в регулярной цепи макромолекулы.

Общая характеристика всех изученных образцов ПАН дана в табл. 2, в которой сохранена нумерация, принятая в табл. 1. Сюда включено содержание триад, оцененное двумя способами и хорошо взаимно согласующееся, и диад, рассчитанное из усредненных триадных данных. Можно отметить, что в большинстве изученных случаев некоторое преимущество принадлежит мезо-присоединению звеньев в макромолекулах; противоположный эффект обнаружен только у полимеров, полученных под действием БОЛ (образцы 1 и 2) и комплекса ТПМ·ТГФ (образец 9).

Коэффициент блочности $K_b = 4 \frac{(mm)(rr)}{(mr)(rm)}$, значения которого приведены в той же табл. 2, характеризует отклонение распределения конфигурационных последовательностей от случайного (бернуlliевского), для которого $K_b=1$. К такому значению близка лишь величина для ПАН, синтезированного радикальной полимеризацией (образец 6). Из серии полимеров, синтезированных в литиевых системах, умеренными значениями K_b (1,27—1,32) характеризуются образцы, полученные в ДМФА (образцы 1, 2) и более высокими (~1,55) — синтезированные в толуоле (образцы 3—12).

Таблица 2

Микроструктура образцов ПАН по сигналам ЯМР ^{13}C метинного и нитрильного углеродных атомов *

Образец, №	Содержание триад, рассчитанное						K_b	Содержание триад, рассчитанное по статистике Бернуlli					
	по триплету —CH_3			по мультиплету —CN				r	m	rr	mr	mm	
	rr (31,9)	mr (31,4)	mm (30,8)	rr (123,7)	mr (124,0)	mm (124,3)							
1	0,27	0,47	0,26	0,28	0,46	0,26	0,51	0,49	1,32	0,26	0,50	0,24	
2	0,28	0,47	0,25	0,27	0,47	0,26	0,51	0,49	1,27	0,26	0,50	0,24	
3	0,25	0,45	0,30	0,23	0,45	0,32	0,47	0,53	1,47	0,22	0,50	0,28	
4	0,24	0,44	0,32	0,25	0,42	0,33	0,46	0,54	1,59	0,21	0,50	0,29	
5	0,22	0,44	0,34	0,23	0,41	0,36	0,44	0,56	1,54	0,19	0,49	0,32	
6	0,22	0,50	0,28	0,22	0,49	0,29	0,47	0,53	1,02	0,22	0,50	0,28	
7	0,24	0,46	0,30	0,25	0,46	0,29	0,48	0,52	1,37	0,23	0,50	0,27	
8	0,26	0,46	0,28	0,26	0,46	0,28	0,49	0,51	1,38	0,24	0,50	0,26	
9	0,27	0,47	0,26	0,27	0,46	0,27	0,50	0,50	1,32	0,25	0,50	0,25	
10	0,25	0,45	0,30	0,24	0,46	0,30	0,48	0,52	1,42	0,23	0,50	0,27	
11	0,26	0,47	0,27	0,26	0,47	0,27	0,50	0,50	1,27	0,25	0,50	0,25	
12	0,25	0,46	0,29	0,25	0,46	0,29	0,48	0,52	1,37	0,23	0,50	0,27	

* Погрешность определений $\pm 0,01$.

Примечание. В скобках указаны хим. сдвиги в м. д.

цы 4, 5). Значения K_b полимеров, образовавшихся под действием инициаторов на основе соединений металлов VI группы (образцы 7–12), заметно отличаясь от единицы, не выходят за пределы узкого диапазона изменений (1,27–1,42).

В конце табл. 2 приведены доли конфигурационных триад в полимерах в предположении распределения Бернулли, вычисленные из экспериментальных данных по диадам. Сравнение этих результатов с экспериментальными триадными характеристиками показывает соблюдение статистики, близкой к бернуллиевской, только у ПАН, полученного при радикальной полимеризации (образец 6).

Мы попытались выяснить, не соответствует ли распределение звеньев в исследованных образцах статистике Маркова первого порядка, сравнивая теоретически рассчитанное для этой статистики распределение пентадных последовательностей с экспериментальными величинами долей пентад, оцененными из компонент сигнала С-атома нитрильной группы. Необходимые для расчета вероятности следования конфигурации r за конфигурацией m , т. е. P_{rm} или наоборот, были вычислены по формулам

$$P_{rm} = \frac{(mr)}{2(r)}, \quad P_{mr} = \frac{(mr)}{2(m)} \text{ и } P_{rm} + P_{rr} = 1, \quad P_{mr} + P_{mm} = 1$$

Сравнительные данные для некоторых из изученных полимеров отражены в табл. 3. Хорошее согласие не обнаружено ни в одном из этих случаев, хотя и различия не особенно значительны. Заметим, что сравнение с расчетными данными для тесно расположенных компонент $mrmr$ и $rrmr$ вынудило нас (в отличие от отнесения, принятого в работе [6]) поменять их местами.

Таблица 3

Пентадные характеристики некоторых образцов ПАН

Образец, №	Содержание пентад, доли									
	<i>mmmm</i>	<i>mmmr</i>	<i>rmmr</i>	<i>mrrm</i>	<i>mrmr</i>	<i>rrmm</i>	<i>rrmr</i>	<i>mrrm</i>	<i>rrrm</i>	<i>rrrr</i>
	(124,4)	(124,3)	(124,2)	(124,1)	(124,03)	(124,0)	(123,9)	(123,8)	(123,7)	(123,5)
1	0,063 0,074	0,115 0,131	0,078 0,058	0,111 0,114	0,241 0,234	0,106 0,118	0,098 0,058	0,118 0,134	0,070 0,079	
6	0,084 0,080	0,132 0,141	0,076 0,062	0,116 0,139	0,248 0,247	0,130 0,110	0,057 0,062	0,100 0,111	0,060 0,059	
7	0,086 0,091	0,133 0,144	0,072 0,057	0,119 0,124	0,131 0,133	0,092 0,098	0,115 0,105	0,079 0,058	0,109 0,123	0,064 0,067
9	0,079 0,070	0,125 0,127	0,072 0,058	0,123 0,111	0,129 0,132	0,103 0,102	0,102 0,121	0,088 0,058	0,114 0,138	0,065 0,083

* Погрешность определений $\pm 0,005$.

Примечание. В скобках указаны хим. сдвиги в м. д. В числителе представлены экспериментальные данные, в знаменателе — расчетные данные для статистики Маркова первого порядка.

Таким образом, в случае анионной полимеризации АН в рассмотренных системах действует механизм, при котором распределение звеньев не описывается ни статистикой Бернулли, ни Маркова первого порядка, а является более сложным и сравнительно мало зависящим от природы активных центров и реакционной среды. Среди возможных причин малой чувствительности микротактичности ПАН к варьированию этих параметров особенно существенной представляется жесткость группировки $-C-C=N$, препятствующая возникновению конформационных вариантов,

благоприятствующих избирательности изо- и синдиотактических направлений реакции роста. По-видимому, отсутствие такой жесткости у мономеров акрилатного ряда (способных существовать в виде *s*-цис- и *s*-транс-форм) и у звеньев отвечающих им растущих цепей способствует закреплению геометрии комплексов с участием противоиона, выгодной для направленного формирования структуры макромолекулы. Эта особенность акрилатов, метакрилатов и их растущих цепей составляет основу представлений о механизме стереорегулирования при анионной полимеризации мономеров данного типа [11, 12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kamide K., Yamazaki H., Okajima K., Hikichi K. // Polymer J. 1986. V. 17. № 12. P. 1233.
2. Matsuzaki K., Uryu T., Okada K., Ishigure T., Ohki T., Takeuchi M. // J. Polymer Sci. B. 1966. V. 4. № 7. P. 487.
3. Schaefer J. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 1. P. 105.
4. Raynal S. // Europ. Polymer J. 1986. V. 22. № 7. P. 559.
5. Neukam T., Wendisch D. // Angew. Makromolek. Chemie. 1980. B. 88. S. 223.
6. Kamide K., Yamazaki H., Okajima K., Hikichi K. // Polymer J. 1986. V. 17. № 12. P. 1291.
7. Fedorova L. A., Mazurek V. V., Shirokov N. A., Turkova L. D. // React. Kinet. Catal. Letters. 1983. V. 23. № 3/4. P. 343.
8. Федорова Л. А., Кольцов А. И., Денисов В. М., Ерусалимский Б. Л. // ЖВХО. 1987. Т. 32. № 5. С. 591.
9. Новоселова А. В., Ерусалимский Б. Л., Красулина В. Н., Защеринский Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 87.
10. Новоселова А. В., Вольф-Магдебургская С. М., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2621.
11. Yuki H., Hatada K. // Advances Polymer Sci. 1979. V. 31. P. 1.
12. Erussalimsky B. L., Melenevskaya E. Yu., Sgonnik V. N. // Acta Polymerica. 1981. B. 32. № 4. S. 183.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
21.1.1988.

УДК 541.64:536.4

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ СШИВОК

Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Баранов В. Г.,
Овсипян А. М., Френкель С. Я.

Изучение кристаллического состояния сшитых полимеров методом расщепления рентгеновских лучей под большими углами [1, 2] указывает, что рост концентрации сшивок приводит к расширению рефлексов от различных кристаллических плоскостей. Это, по-видимому, связано с возникновением внутренних напряжений из-за наличия вокруг сшивок некристаллизующихся областей, приводящих к уменьшению размеров кристаллитов и препятствующих установлению как продольной, так и поперечной упорядоченности. Очевидно, что размер *r* некристаллизующейся области, возникающей вокруг каждой сшивки, должен быть порядка длины статистического сегмента *a*, т. е. *r=qa* (*q* — численный коэффициент порядка единицы).

Рассмотрим процесс кристаллизации при небольших степенях перехлаждения. Выделим вокруг каждой сшивки сферическую область радиуса

$$R=qa+l^*/2, \quad (1)$$

где *l**(*T_c*) — критический размер зародыша при заданной температуре