

500 термоциклов. В период старения образцы хранили в эксикаторе. При достижении 800 термоциклов в целом разброс значений σ_t исчез и до 1000 циклов результаты оставались стабильными.

Ф-4 (в противоположность рассмотренным выше полимерам) показал весьма низкую стойкость к термоциклированию. Предел текучести для него стал снижаться уже после 10 циклов (таблица). Разброс σ_t достигал при этом 10–15%. Однако форма и вид поверхности образцов до 100 циклов практически не изменились. В дальнейшем опыт удалось провести только до 300 термоциклов, так как после 100 циклов началось растрескивание и разрушение образцов. В частности, из исходного количества 50 образцов (18 образцов было использовано на определение промежуточных кривых сжатия) после 300 циклов сохранилось только два, которые тоже не достигли рубежа 400 циклов. Основной причиной низкой термоциклической стойкости Ф-4 следует считать происходящие в нем преобразования кристаллической структуры при 293 К, в связи с чем его температурная зависимость коэффициента линейного расширения имеет выраженный пик (рис. 2). Вследствие этого и низкой теплопроводности ($\lambda \approx 0,25$ Вт/мК) образцы из Ф-4 разрушаются под действием высоких термических напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кацнельсон М. Ю., Балаев Г. А. Полимерные материалы: Справочник. Л., 1982. 317 с.
2. Гилева Н. Г., Золотухин М. Г., Салазкин С. И., Рафиков С. Р., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4. S. 282.
3. Уплотнения и уплотнительная техника: Справочник/Под общ. ред. А. И. Голубева, Л. А. Кондакова. М., 1986. 464 с.
4. Адррова М. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 212 с.
5. Чернихов А. Я., Исаева В. А. Синтез, свойства и применение полибензоксазолов: Обзорная информация. Сер. Пластические массы и синтетические смолы. М., 1980. 36 с.

Каундасский политехнический
институт
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
29.06.90

УДК 541.64 : 547.538.141

© 1991 г. В. В. Зуев, Л. В. Осетрова, В. Н. Згонник,
А. С. Хачатуров

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *пара*-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Методами анионной и радикальной полимеризации получены *пара*-замещенные полистиролы как с донорными (*n*-алкил) так и акцепторными заместителями (хлор). С помощью высокоразрешающей ЯМР-спектроскопии в растворе определена тактичность синтезированных полимеров. На основании сравнения тактичности полистиролов, полученных различными способами, высказаны предположения о строении реакционного центра и влияния на реакционный центр условий полимеризации.

Важной проблемой в области полимеризации является изучение механизмов происходящих процессов, определение типа и строения имеющихся реакционных центров, влияния этих факторов на свойства получаемых полимеров. Обычным приемом в органической химии, используемым для определения механизма реакций, является изучение влияния заместите-

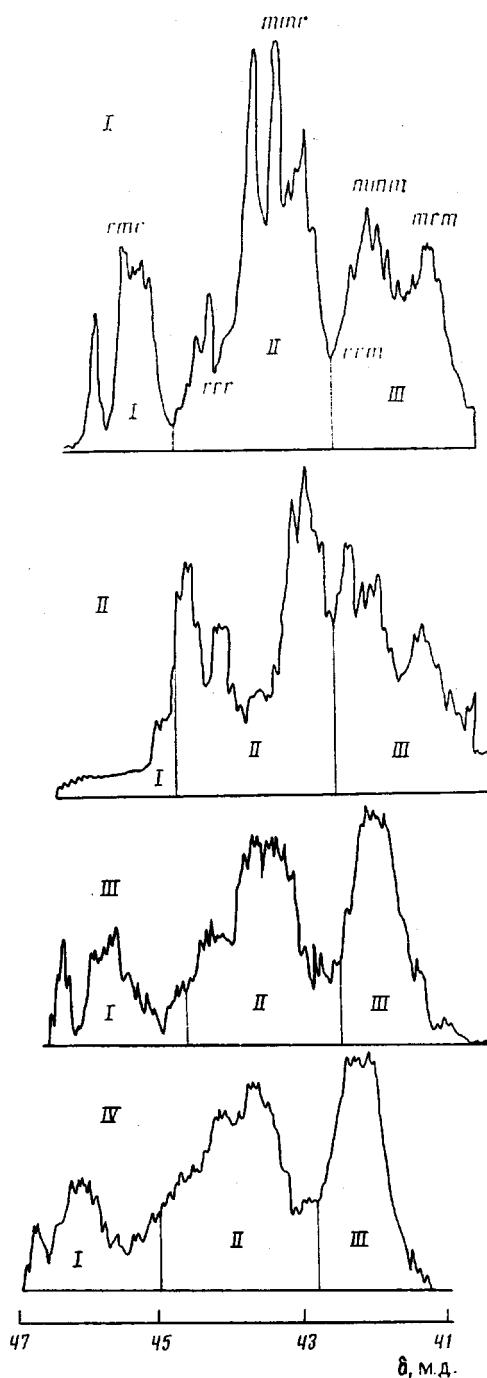


Рис. 1. Сигнал метинового углерода в спектре ЯМР полимеров I-IV

лей и определение стереоизомерного состава продуктов, что обычно весьма непростая задача. Однако в химии полимеров она облегчена тем, что определение стереоизомерного состава продуктов элементарного акта сводится к определению тактичности полученного полимера, что может быть относительно легко сделано с использованием ряда физико-химических методов. В частности, для ПС это можно сделать с помощью ЯМР-спектроскопии [1].

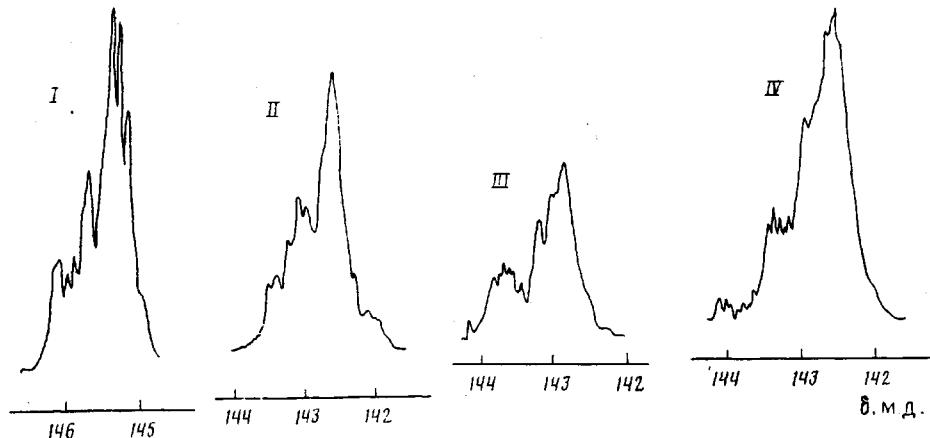


Рис. 2. Сигнал C1 углерода бензольного кольца в спектре УМР полимеров I–IV.
Сигнал не нормирован

Строение реакционного центра и свойства получаемых продуктов находятся во взаимно однозначном соответствии, что дает возможность на основании строения полученных продуктов определить строение реакционного центра. В то же время это позволяет, зная строение реакционного центра и факторы воздействия на него, предсказывать и, меняя реакционные условия, задавать свойства конечных продуктов.

Известно, что ПС могут быть синтезированы методами анионной, радикальной и катионной полимеризации. В то же время, если строение карбаниона и карбкатиона является установленным, этого нельзя сказать о строении радикального центра, так как в общем случае карбрадикал может иметь и плоское и пирамидальное строение. Определить строение макрорадикала ПС с помощью спектроскопических методов до сих пор не удалось. Поэтому цель настоящей работы — попытка установить строение макрорадикала ПС путем сравнения тактичности продуктов, полученных методами анионной (активный центр имеет пирамидальное строение), катионной (активный центр плоский) и радикальной полимеризации. Вариация заместителей в бензольном кольце стирола позволяет целенаправленно влиять на строение реакционного центра и тем самым проверять правильность сделанных выводов.

Нами был получен ряд *пара*-замещенных ПС как с донорными (*n*-алкил), так и с акцепторными заместителями (Cl) методами радикальной [2] и анионной полимеризации на бутиллитии в толуоле [3]. Их тактичность была определена методом высокоразрешающей ЯМР-спектроскопии.

Определение тактичности полимеров проводилось методом УМР спектроскопии в растворе в хлороформе-*d* по известной методике [1] по сигналам метинового углеродного атома основной цепи полимера на приборе «Bruker AM-500» (125 МГц) в предположении, что на сигнал метинового

Относительные доли областей в сигнале метинового углерода полимеров I–IV

Полимер	Относительные доли (усл. ед.) областей		
	I	II	III
I (R=H)	156	502	343
II (R=Cl)	230	539	231
III (R=Et)	150	467	385
IV (R=Am)	170	469	261

углерода мало влияет введение заместителей в бензольное кольцо. Спектры УМР полимеров I—IУ приведены на рис. 1; они условно разбиты на три области; изменение относительной доли этих областей в общем сигнале позволяет судить об изменении тактичности соответствующих полимеров. Эти данные приведены в таблице (сигналы полимеров II—IУ нормированы на сигнал ПС; доля областей определялась взвешиванием кальки с контуром сигнала на аналитических весах АДВ-200; интенсивность всего сигнала 1000 у. е.). Для ПС указаны сигналы (из работы [1]), относящиеся к различным стереоизомерным триадам. На рис. 2 приведены сигналы в спектре УМР C1 атома бензольного кольца, также используемые для определения тактичности [1].

ПС, получаемый при анионной полимеризации, является атактическим и имеет примерно такую же тактичность, как и полимер, полученный радикальной полимеризацией [1]. Реакционным центром, на котором растет полимерная цепь, является карбанион, имеющий пирамидальное строение. Этот карбанион изоэлектронен соответствующему амину, поэтому влияние заместителей на строение карбаниона и амина одинаково. Из рис. 1 и таблицы видно, что введение акцепторного заместителя (IV, Cl) приводит в полимере к росту относительной доли синдиотактических последовательностей. Известно, что ПС, полученный катионной полимеризацией, также обогащен синдиотактическими последовательностями [4]. Карбкатион имеет плоское строение. Сравнение с фенилзамещенными аминами показывает, что введение в бензольное кольцо акцепторных заместителей вызывает рост скорости пирамидальной инверсии у амина [5], а значит и у карбаниона, что в стерическом плане эквивалентно его «уплощению». Донорные заместители в бензольном кольце, наоборот, замедляют скорость инверсии по сравнению с фениламином. Изучение тактичности поли-*n*-этилстирола показывает, что он относительно обогащен изотактическими последовательностями. Таким образом, замедление скорости инверсии карбанионного центра, на котором происходит рост полимерной цепи, приводит к получению более изотактичного полимера. Поли-*n*-амилстирол несколько обеднен изотактическими последовательностями по сравнению с полимером III (Et). Возможно, это связано с тем, что объем заместителя в данном случае больше, чем у полимера III, что обусловливает рост валентных углов в карбанионе. Это снижает барьер инверсии [6].

Таким образом, получению изотактического ПС методом анионной полимеризации способствуют факторы, замедляющие инверсию карбанионного центра. Этим фактором может быть и снижение температуры полимеризации. [7].

Как было отмечено, для углеродных радикалов возможно как плоское, так и пирамидальное строение [8]. Однаковая тактичность ПС, полученных анионной и радикальной полимеризацией, свидетельствует, вероятно, о том, что стирольный радикал имеет пирамидальное строение. То обстоятельство, что радикальную полимеризацию осуществляют при более высоких температурах, чем анионную, приводит к тому, что в этом случае ПС несколько обеднены изотактическими последовательностями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sato H., Tanaka Y. // NMR and Macromolecules/Ed. by Randall J. C. Washington, 1984. P. 181.
2. Андреев Д. Н., Соловская Н. А., Захаров С. К., Лукьяшина В. А., Федорова Г. Н. // Пласт. массы. 1984. № 2. С. 58.
3. Шварц М. Анионная полимеризация. М., 1971. 669 с.
4. Uryu T., Seki T., Kawamura T., Funamoto A., Matsuzaki K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 3035.
5. Andose J. D., Lehn J.-M., Mislow K., Wagner J. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 13. P. 4050.

6. Stackhouse J., Baecher D., Mislow K. // Tetrahedron Letters. 1971. № 37. P. 3437.
7. Kawamura T., Uryu T., Matsuzaki K. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 1. S. 153.
8. Марч Дж. Органическая химия, Т. I. М., 1987. С. 245.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
02.07.90

УДК 541(127+64) : 539.199

© 1991 г. И. Г. Румынская, Е. П. Романова, С. А. Агранова,
С. Я. Френкель, Г. А. Погоцкая

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА КИНЕТИКУ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСТВОРАХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Изучено влияние способа синтеза ПАН на ход химических превращений и конформационные переходы при добавлении щелочи в растворы полимеров. Спектроскопически показано, что в анионном ПАН на стадии перехода к структурам с максимальной эффективной длиной сопряженных участков образуется некоторое количество более длинных циклических последовательностей, чем в радикальном ПАН. Обнаружены существенно более высокая скорость химических превращений и практически мгновенное падение характеристической вязкости растворов анионного ПАН. Высказаны предположения о влиянии на эти процессы разветвленности и стереорегулярности полимера.

Известно, что стереорегулярность макромолекул ПАН предопределяет их поведение в ходе различных химических превращений. В частности [1], было установлено, что полимер, обогащенный изотактическими фрагментами, в ходе термической деструкции значительно быстрее вступает в реакции полимераналогичных превращений вдоль цепи. Несмотря на то, что предельное количество расположенных подряд изотактических звеньев велико (по одним оценкам максимально возможное число звеньев — 33, а по другим — 10 [2]), следует иметь в виду, что реально наблюдавшаяся и оцененная спектроскопически среднестатистическая длина образовавшихся из таких участков полисопряженных фрагментов порядка шести [3]. Сопоставление этих фактов позволяет поставить такой вопрос: какой фактор является определяющим в механизме образования сопряженных структур — заложенная на уровне синтеза стереорегулярность, плотность статистического клубка или глобулы, или какие-либо другие, ранее не принимаемые во внимание, особенности поведения макромолекул в растворе? С целью выяснения этого вопроса в работе поставлена задача сопоставить ход физико-химических превращений при добавлении щелочи в растворы ПАН, полученного двумя принципиально различными способами синтеза: анионной полимеризацией и радикальной.

В первом случае, как известно [4], полимер получается более разветвленным. Причем подобный способ синтеза приводит к получению полимера с настолько пониженным активационным барьером циклизации, что полимер получается окрашенным уже в ходе синтеза даже при пониженной температуре. При этом инициирование циклизации облегчено благодаря наличию в реакционной среде долгоживущих анионов. Остается открытым тесно связанный со всем сказанным вопрос о механизме фазового перехода статистический клубок — глобула в анионном ПАН, поскольку взаимосвязь этого перехода и химических превращений при щелочном гидролизе в растворе не вызывает сомнений.