

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

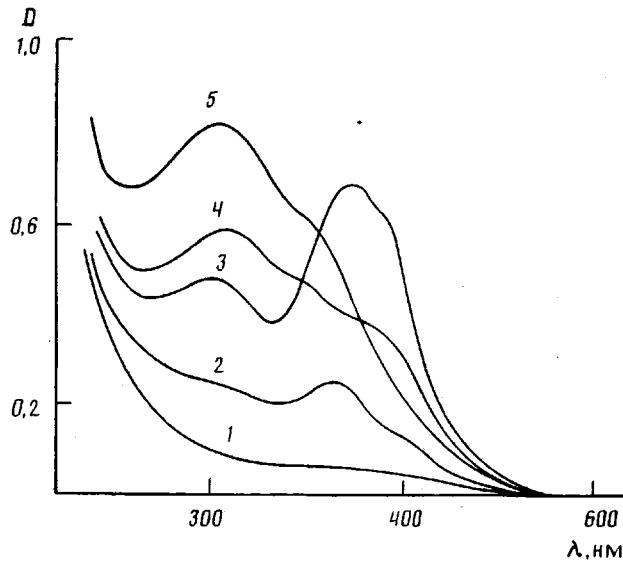
© 1991 г. И. Г. Румынская, Е. П. Романова, С. А. Агранова,  
С. Я. Френкель, Г. А. Полоцкая

## 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.



УФ-спектры поглощения 0,1%-ного раствора ПАН в ДМСО при добавлении щелочи в соотношении  $\text{NaOH} : \text{АН} = 1 : 20$ .  
 1 – исходный ПАН; 2 – через 2 мин после начала реакции со щелочью; 3 – через 15 мин; 4 – через 80 мин; 5 – через 120 мин

Процесс анионной полимеризации АН проводили при использовании катализатора карбазилнатрия (КН), синтезированного по методике [5]. Условия полимеризации:  $[\text{АН}]_0 = 1$  моль/л,  $[\text{КН}]_0 = 0,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ДМФА,  $T = -50^\circ$ , 8 с, конверсия 100%. Характеристики анионного ПАН:  $\bar{M}_n = 1,32 \cdot 10^8$ ;  $[\eta] = 5,2$  дл/г. В качестве агента разрушения КН использовали 0,1 н. раствор HCl в ДМФА.

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord M=40». Растворы ПАН в ДМСО с концентрацией 0,1% готовили при комнатной температуре. Щелочь (водный раствор NaOH) в соотношении 1 молекула NaOH на 20 CN-групп добавляли непосредственно в спектроскопическую кювету, раствор быстро перемешивали и регистрировали спектры в течение такого промежутка времени, который оказывался необходимым, чтобы картина перестала меняться во времени. Ввиду того, что нельзя было полностью исключить медленную реакцию взаимодействия щелочи с растворителем, параллельно регистрировался спектр ДМСО в присутствии соответствующего количества щелочи. Оказалось, что свежеприготовленный растворитель не обнаруживает реакций со щелочью, приводящих к появлению дополнительных полос в рассматриваемой области спектра.

Измерения характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов проводили на вискозиметре типа Уббелоде при  $25^\circ$ .

На рисунке представлена типичная картина превращений анионного ПАН при добавлении щелочи. После добавления в раствор щелочи в области 360–415 нм появляется поглощение, интенсивность которого сначала растет (кривые 2 и 3). По мере увеличения времени реакции интенсивность длинноволнового поглощения начинает уменьшаться, при этом одновременно появляется поглощение в коротковолновой области (кривые 4, 5). Следует отметить, что обсуждаемые результаты качественно аналогичны наблюдавшимся для радикального ПАН и описанным в работе [6]. Это подобие позволяет заключить, что превращения анионного ПАН под воздействием щелочи происходят через ту же последовательность стадий, которая была обоснована нами для радикального. А именно: сначала образуются по анионному механизму циклические сопряженные

последовательности до достижения некоторой среднестатистической эффективной длины («быстрая» стадия). При этом видно, что в анионном ПАН на данной стадии образуется некоторое количество циклических последовательностей более длинных, чем в радикальном ПАН [6] (рисунок, кривая 2), о чем свидетельствует появление в спектре дополнительной полосы  $\sim 405$  нм. Затем происходит последовательное превращение циклических сопряженных участков в амидные структуры. Это ведет к наблюдаемому уменьшению среднестатистической длины сопряжения, после чего амидные группы классическим образом переходят в карбоксилационные, как это наблюдается у всех нитрилов.

Более значительны количественные различия между спектрами анионных и радикальных образцов. Если сравнить развитие реакции на быстрой стадии к моменту дальнейшего активного превращения циклов в амидные группы, которые не поглощают в данной области спектра, то видно, что скорость достижения примерно одинаковой (по общей интегральной интенсивности) стадии превращения существенно зависит от условий синтеза образца: для радикального ПАН эта стадия превращений достигается за 45 мин [6], а для анионного — за 15 мин (рисунок).

Ускорение реакций взаимодействия со щелочью у анионного ПАН согласуется с более быстрым переходом статистического клубка в глобулу, что подтверждается практически мгновенным падением характеристической вязкости, в то время как у радикального ПАН это падение произошло за первые 20–30 мин реакции [6]. Данный факт можно считать дополнительным подтверждением сделанного в работе [6] вывода, что именно первые стадии реакции щелочного гидролиза являются причиной образования глобулы.

Окончательная картина в анионном ПАН достигается также значительно быстрее, чем в радикальном: 2 и 6 ч, соответственно. «Концом» реакции считается в данном случае состояние, когда в спектре остается некоторое коротковолновое поглощение, отражающее наличие в полимере остаточного количества сопряженных структур с небольшой эффективной длиной сопряжения ( $n=2,3$ ), которые не могут превратиться дальше в неокрашенные структуры. Основной причиной этого может быть затруднение протекания реакции до конца в плотных слоях глобулы или передачи заряда на другие структуры. Обсуждение возможных механизмов остаточного поглощения проведено в работе [6].

Таким образом, у ПАН, полученного методом анионной полимеризации, облегчается по сравнению с радикальным ПАН инициирование и протекание ранних стадий реакций, ответственных за образование глобулы.

На этом можно было бы поставить точку, но именно теперь возникают новые соображения, которые необходимо хотя бы перечислить.

До сих пор [6, 7] мы пытались, в основном, спектроскопическими методами разделить индивидуальные реакции, не фиксируя внимания на том, что их вклады в макроскопические эффекты — окрашивание и компактизацию могут быть независимыми, и что кинетика даже ответственных за эти два сильных эффекта реакций может различаться на порядки по значениям элементарных констант.

Не учитывались также обратные связи, которые неминуемо должны возникать между конформационно- и спектрально-регистрируемыми реакциями. Как следует из стандартной реакции Гофмана [8], под действием оснований акрилонитрильные звенья постепенно превращаются в акриламидные и акрилокислотные (или  $\text{Na-акрилатные}$ ). Но это сразу порождает новый фактор, который мы не имеем права исключать из рассмотрения. В стереорегулярном ПАН более вероятно быстрое ступенчатое образование сплошных последовательностей ПАА или ПАК. Даже если бы это было не так, возникла бы возможность взаимодействия обогащенных ПАА и ПАК участков цепей по механизму интерполимерного комплексообразования (которое тоже проявляется спектроскопически, но за пределами подробно

исследованных нами областей спектра). Это комплексообразование просто в силу закона действующих масс должно дополнительно усиливаться в анионном ПАН, ибо он разветвлен. Пока не доказано обратное, не исключено и прямое комплексообразование через водородные связи между ПАН и ПАК [9].

Такое комплексообразование может явиться дополнительным фактором, влияющим (тормозящим или ускоряющим) на «основные» спектральные отклики системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кубасова Н. А., Динь Суан Динь, Гейдерих М. А., Шишкина М. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 162.
2. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. // Химия полисопряженных систем. М., 1972. 270 с.
3. Романова Е. П., Румынская И. Г., Сыркина М. Г., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 45.
4. Bewers R. B. // Macromolc. Rev. 1968. V. 3. P. 113.
5. Boileau S., Sigwalt P. // Bull. Soc. chim. France. 1968. № 4. P. 1418.
6. Romanova E. P., Rumynskaya I. G., Agranova S. A., Frenkel S. Ya. // Acta Polymetrica. 1989. В. 40. № 10. S. 639.
7. Романова Е. П., Румынская И. Г., Агранова С. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 615.
8. Баскара Ра С. М. // Матер. междунар. симпоз. по полимерам. 1967. М., 1968. С. 145.
9. Бижендина Л. А. Дис. ... д-ра хим. наук. Алма-Ата: Ин-т химических наук АН КазССР, 1988. 292 с.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
02.07.90

УДК 541.64 : 543.422.27

© 1991 г. Е. Г. Евтушенко, С. Т. Янкова, В. П. Гордиенко

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ОБЛУЧЕНИГО ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО АЭРОСИЛОМ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Изучено влияние аэросила с привитыми аллильными или фенильными группами на накопление и стабилизацию алкильных радикалов в ПЭВП, содержащем эти наполнители или немодифицированный аэросил в количестве ~0,08–8,0 об.%. На образование радикалов, зафиксированных при 77 К, природа и количество исследуемых наполнителей не влияют. При комнатной температуре количество стабилизировавшихся в кристаллической фазе ПЭВП алкильных радикалов почти на порядок ниже, чем при 77 К, и имеет сложную экстремальную зависимость от содержания наполнителя в композиции, что связано с влиянием последнего на кристаллическую структуру ПЭВП.

Образующиеся при облучении полимеров макрорадикалы являются спиновыми метками полимерных молекул. Характер их накопления и стабилизации, а также форма спектра ЭПР зависят не только от химической природы макромолекулы, но и от ближайшего окружения сегмента, несущего неспаренный электрон, и могут дать дополнительную информацию о первичной структуре полимера.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей образования и стабилизации алкильных радикалов в ПЭВП, содержащем аэросил, и его модификации с привитыми к поверхности аллильными или фенильными