

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Lumry, S. Rayender, *Biopolymers*, 9, 1125, 1970.
2. Л. В. Дмитриенко, А. Д. Морозова, Г. В. Самсонов, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1563.
3. Э. А. Мельвин-Хьюз, Физическая химия, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 773.

УДК 541.64:539.199

### НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ ПОЛИ- $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

**В. П. Мардыкин, К. Б. Мартинович, А. М. Антипова,  
Т. Н. Андреева**

Исследование параметров, связанных с размерами клубка изолированной макромолекулы, является одним из методов, позволяющих оценить термодинамическую гибкость цепей, обусловленную их структурой. Для определения невозмущенных размеров макромолекул измерения производят в  $\theta$ -условиях. В связи с тем, что практически не всегда возможно подобрать последние, привлекаются различные теории, учитывающие влияние дальнего взаимодействия на размеры макромолекулярных клубков и позволяющие определить параметры полимерных цепей из зависимости характеристическая вязкость — молекулярная масса в неидеальных растворителях [1, 2].

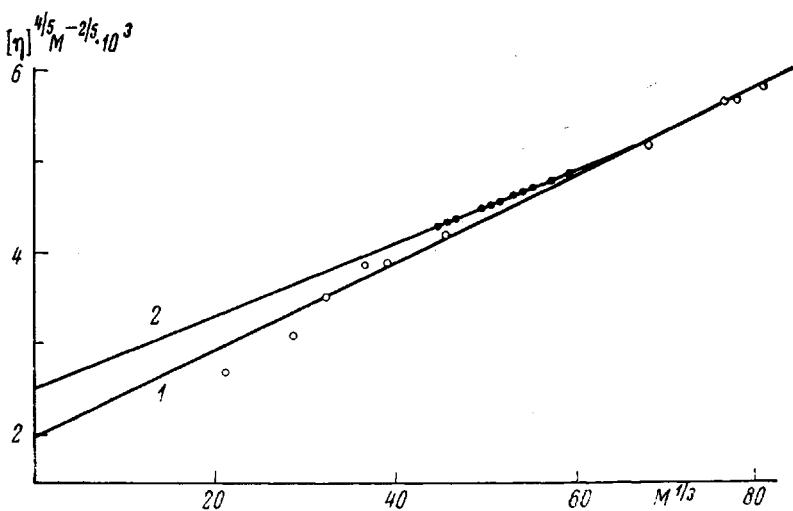
Известно, что в хороших растворителях соотношение  $[\eta] = f(M)$  не отличается для изотактического и атактического полимеров. В то же время невозмущенные размеры макромолекул одной и той же молекулярной массы, но различной микротактичности должны заметно различаться [3]. В зависимости от природы полимера и используемого растворителя указанная разница может существенно изменяться и при достаточно большой величине служить прямым методом оценки степени микротактичности [4].

В данной работе определены невозмущенные размеры макромолекул поли- $\alpha$ -метилстирола различной структуры, синтезированного в присутствии металлоорганического катализатора.

Методика получения образцов, фракционирования и определения молекулярных масс описана в [5].

Невозмущенные размеры рассчитывали по формуле:  $A = (h_0^2/M)^{1/2} = (K_\theta/\Phi)^{1/2}$  для трех образцов: сырого (с), изотактического (и) и атактического (а). Величину  $K_\theta$  определяли с помощью трех полузависимых уравнений Штокмайера — Фиксмана, Инагаки — Курата — Судзуки, Богданецкого в неидеальных растворителях [6] и из хорошо известной зависимости  $[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2}$  в  $\theta$ -условиях. Измерения проводили в толуоле при 25° (неидеальный растворитель) и в циклогексане при 45° для изотактического и при 32° для атактического полимеров ( $\theta$ -условия).

Прямолинейная зависимость наблюдается в области  $M=20\,000—400\,000$ , для других  $M$  имеет место отклонение от прямолинейности при использовании всех трех типов экстраполяции. Для расчета параметра  $A$  в толуоле мы использовали значения  $K_\theta$ , определенные по уравнению Инагаки — Судзуки — Курата, поскольку величина коэффициента набухания лежит в пределах применимости этого уравнения, и на экстраполяционной прямой получается наименьший разброс экспериментальных точек (рисунок). Значение константы Флори принималось равным  $2,65 \cdot 10^{21}$  (толуол) и  $2,84 \cdot 10^{21}$  (циклогексан). Из полученных результатов (табл. 1, 2) следует, что значения  $A$  для одной и той же структуры, определенные в «хорошем» растворителе и  $\theta$ -условиях, близки и находятся в пределах ошибки измерений (2%).



Экстраполяционный график определения  $K_\theta$  по уравнению Инагаки – Курата – Судзуки для изотактического (2) и атактического поли- $\alpha$ -метилстирола (1)

Размеры для сырого поли- $\alpha$ -метилстирола, приводимые в работе [7], мы считаем несколько завышенными, так как авторы оперировали с более высоким значением  $K_\theta$ .

Ранее было показано, что нерастворимый в метилэтилкетоне поли- $\alpha$ -метилстирол изотактической структуры имеет в циклогексане  $\theta$ -температуру 45°, а растворимый, атактический полимер – 32° [5]. Результаты данной работы указывают на существенную разницу невозмущенных размеров макромолекулярных структур. В изученных условиях размеры изотактического образца превышают размеры атактического на 8% и равны со-

Таблица 1  
Значения  $K_\theta$ , определенные с помощью различных уравнений

| Уравнение  | $K_\theta$ |     |     |
|--|------------|-----|-----|
|  | с          | и   | а   |
| $[\eta] M^{-1/2} = K_\theta + 0,51 \Phi_0 B M^{1/2}$                                 | 6,5        | 6,7 | 5,3 |
| $[\eta]^{4/5} M^{-2/5} = 0,786 K_\theta^{4/5} + 0,95 K_\theta^{4/5} k^{1/5} M^{1/5}$ | 6,3        | 6,9 | 5,4 |
| $[\eta] M^{-1/2} = 0,8 K_\theta + 0,65 K_\theta k^{7/10} M^{7/20}$                   | 6,0        | —   | —   |

Таблица 2  
Значения  $A$  образцов поли- $\alpha$ -метилстирола различной микроструктуры

| Образец                 | Растворитель | $T, ^\circ C$ | $K_\theta \cdot 10^4$ | $A \cdot 10^4$ |
|-------------------------|--------------|---------------|-----------------------|----------------|
| Сырой<br>Изотактический | Толуол       | 25            | 6,3                   | 0,62           |
|                         | »            | 25            | 6,9                   | 0,64           |
| Атактический            | Циклогексан  | 45            | 6,9                   | 0,62           |
|                         | Толуол       | 25            | 5,4                   | 0,59           |
|                         | Циклогексан  | 30            | 5,4                   | 0,57           |

ответственно  $0,62 \cdot 10^{-8}$  и  $0,57 \cdot 10^{-8}$  см. Следовательно, описанный метод определения невозмущенных размеров может быть использован для оценки микроструктуры поли- $\alpha$ -метилстирола.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
24 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

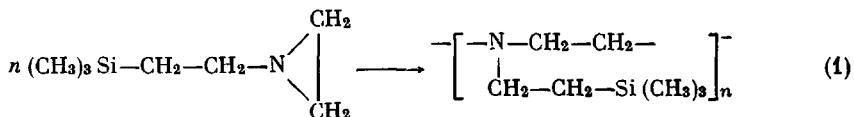
1. А. И. Киппер, О. З. Короткина, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., Б15, 190, 1973.
2. Е. А. Бектуроев, Р. Е. Легкунец, Сб. Мономеры и полимеры, Алма-Ата, 1972, стр. 66.
3. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966, стр. 22.
4. Г. И. Тарасова, Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 4, ВИНИТИ, 1973, стр. 87.
5. В. П. Мардыкин, К. Б. Мартинович, А. И. Воложин, Н. М. Денисюк, Высокомолек. соед., Б16, 23, 1974.
6. F. Lin, S. Stivala, G. Biesenberger, J. Appl. Polymer Sci., 17, 1073, 3465, 1973.
7. J. Cowie, S. Bywater, J. Polymer Sci., 6, A-2, 499, 1968.

УДК 541.64:536.7

### ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-( $\beta$ -ТРИМЕТИЛСИЛИЛЭТИЛ)-ЭТИЛЕННИМИНА

Б. В. Лебедев, Б. М. Арон, В. Г. Цветков,  
В. Н. Перченко, Г. А. Сытов, И. Б. Рабинович

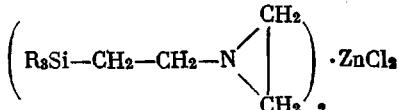
В предыдущей работе [1] изучены термодинамические характеристики процесса



и доказана возможность самопроизвольного протекания его ( $\Delta G_{\text{пол}}^{\circ} = -20,5$  ккал/моль). Однако непосредственное превращение N-этилсилированных этиленниминов в полиамины при термическом воздействии [2] не удается.

Ранее Каргиным с сотр. в работе [3] была впервые показана возможность сравнительно легкой полимеризации стехиометрических комплексов пиридина и хинолина с раскрытием азотсодержащих циклов. Позднее была установлена термодинамическая разрешенность прямого превращения пиридина и хинолина в соответствующие линейные полимеры [4], после чего пиридин и хинолин были заполимеризованы непосредственно в присутствии инициаторов — галоидных алкилов [5].

Комплексные соединения состава



при нагревании также сравнительно легко полимеризуются в полимер-комплексные амины ( $\bar{P} \leq 300$ ) [6]. Соответствующие полиамины могут быть выделены из полимер-комплексов обработкой их водными растворами щелочей [1].

В данной работе исследованы термодинамические характеристики мономерного комплекса (МК)

