

Сопоставив данные о кинетике реакций сополимеризации в ДМСО и бензоле, можно сделать вывод о том, что замена растворителя оказывает влияние на брутто-скорость процесса, но относительная активность мономеров при сополимеризации в гомофазных и гетерофазных условиях,

Константы сополимеризации ВСИ (M_1) с ОЭМА (M_2) в ДМСО

r_1	r_2	Метод расчета	r_1'	r_1''	r_2'	r_2''
с учетом влияния концевого звена						
0,06	7,6	I	0,07	0,07	10,29	7,27
0,05	8,5	II	0,07	0,06	10,92	6,45
0,07	8,3	III	0,07	0,07	10,58	6,26

а также состав полученных сополимеров при этом изменяются незначительно. Полученные данные находятся в соответствии с выводами, сделанными в других работах по изучению гетерофазной сополимеризации [9, 10].

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
21 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Лавров, Кандидатская диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, 1978.
2. Л. И. Шальнова, В. М. Бондаренко, Н. А. Лавров, IV Всесоюзный научный симпозиум Синтетические полимеры медицинского назначения, Тезисы докладов, Дзержинск, 1979, стр. 24.
3. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Н. А. Лавров, С. Н. Саутин, Химия и химич. технол., 21, 732, 1978.
4. Н. А. Лавров, О. В. Чайкина, В. М. Бондаренко, ОНИИТЭХим, Деп. № 1633-78; РЖХим, 1978, 16C192ДЕП.
5. Н. А. Лавров, С. Н. Саутин, В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., 62I, 21, 1979.
6. Н. А. Лавров, В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев, ОНИИТЭХим, Деп. № 1259-77; РЖХим, 1977, 21C168ДЕП.
7. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 42, 827, 1973.
8. Н. А. Лавров, О. А. Остапюк, В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев, ОНИИТЭХим, Деп. № 1822-78; РЖХим, 1978, 19C186ДЕП.
9. Г. П. Гладышев, В. А. Полов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
10. Н. А. Лавров, А. Ф. Николаев, ОНИИТЭХим, Деп. № 2943-79; РЖХим, 1979, 19C113ДЕП.

УДК 541.64:532.77

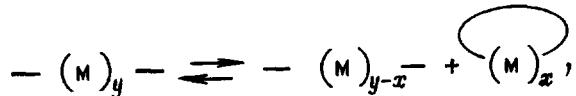
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЦИКЛ — ЦЕПЬ В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ РАСТВОРЕ ПОЛИ-1,3,6,9,12,15-ГЕКСАОКСАГЕПТАКАНА

Халатур П. Г.

Косвенным методом изучения конформационной структуры макромолекул в растворах и в аморфном состоянии является анализ констант равновесия процесса макроциклизации. Использование методов жидкостной и гель-проникающей хроматографии позволяет провести количественное определение равновесного содержания индивидуальных циклических олигомеров с различной степенью полимеризации, образующихся при

равновесии между линейным полимером и циклическими макромолекулами. С другой стороны, на основании тех или иных предположений о конформационном поведении полимерных молекул в заданных условиях возможен расчет констант макроциклизации; сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными обеспечивает проверку используемых в расчете предположений.

В настоящей работе проведен расчет констант макроциклизации K_x , характеризующих равновесие между циклическими и линейными молекулами поли-1,3,6,9,12,15-гексаоксагептадекана (ПГОГД)



где M – повторяющаяся единица $-OCH_2(OCH_2CH_2)_5-$, а x и y – степени полимеризации ($y \gg x$). Экспериментальное изучение этой реакции было выполнено в работе [1] для $x=1-5$.

Согласно данным работы [1], величины K_x возрастают при последовательном увеличении концентрации раствора (растворитель – дихлорметан) и перестают меняться при общей концентрации повторяющихся единиц $[M] \geq 0,2$ моль/л. Несмотря на то что дихлорметан является хорошим растворителем для ПГОГД, можно полагать, что в достаточно концентрированном растворе реализуются условия, близкие к условиям θ -растворителя. При этом конформационные свойства полимерных молекул определяются только их химическим строением и близкими внутримолекулярными взаимодействиями.

Для образования циклической конформации участка цепи из x повторяющихся единиц требуется: 1) близость в пространстве концов линейного x -мера $-(M)_x-$; 2) взаимная ориентация его граничных связей под необходимым валентным углом. Следуя работе [2], для циклического x -мера запишем

$$K_x = p_x^{(1)} p_x^{(2)} / \sigma_{cx} N_A \quad (1)$$

Здесь $p_x^{(1)}$ – плотность вероятности вектора r , соединяющего концы $-(M)_x-$, при $r \leq \delta r_x$ (δr_x – малый параметр); $p_x^{(2)}$ – функция плотности вероятности, учитывающая приведенное выше требование 2, при условии, что $r \leq \delta r_x$; $\sigma_{cx} = 2x$ – число симметрий x -звенного цикла; N_A – константа Авогадро. Если $x \rightarrow \infty$, то распределение r описывается нормальным законом. В этом случае $p_x^{(1)} = (\frac{3}{2\pi})^{\frac{1}{2}} \langle r_0^2 \rangle_x^{-\frac{1}{2}}$ (где $\langle r_0^2 \rangle_x$ – средний квадрат длины вектора r) и $p_x^{(2)} = 1$. Однако при $x \sim 1$ функции $p_x^{(1)}$ и $p_x^{(2)}$ не могут быть представлены в замкнутом виде. Их рассчитывали в поворотно-изомерном приближении методом Монте-Карло.

Предполагали попарную взаимозависимость внутренних вращений вокруг скелетных связей. Цепи без учета объемных взаимодействий генерировали на ЭВМ в соответствии с матрицами условных вероятностей по методике, изложенной ранее [3]. При этом использовали геометрические параметры и энергетические характеристики поворотных изомеров, предложенные для цепей полиоксиметилена, полиоксиэтилена [4] и поли-1,3-диоксолана [5, 6]. Величины $\langle r_0^2 \rangle_x$ вычисляли для различных x алгебраическим методом производящих матриц [4]. Следуя работе [6], полагали, что $\delta r_x = \frac{1}{2} (\langle r_0^2 \rangle_x)^{\frac{1}{2}}$. Функцию $p_x^{(1)}$ рассчитывали из соотношения $p_x^{(1)} = \Omega_x / (\frac{4}{3}\pi \delta r_x^3)$ (Ω_x – доля от общего числа генерированных цепей, удовлетворяющая условию $r \leq \delta r_x$), а функцию $p_x^{(2)}$, согласно работам [2, 7], определяли как

$$p_x^{(2)} = 1 + \frac{3}{G} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!} \left(\frac{3}{2}\right)^l F_{2l}, \quad (2)$$

$$\text{где } F_{2l} = \sum_{i=1}^{l+1} \frac{(2l+1)!}{(-6)^{i-1}(i-1)!(2l-2i+3)!} \frac{\langle \gamma r^{2(l-i+1)} \rangle}{\langle r_0^2 \rangle^{(l-i+1)}}_x$$

Здесь $G = 9 \langle r_0^4 \rangle_x / 8 \langle r_0^2 \rangle_x^2 - 7/8$; γ — косинус угла между первой и гипотетической $(n+1)$ -ой связями в отрезке $-(M)_x$ ($n=vx$, $v=17$ — число атомов в скелете M). Все требуемые величины в уравнениях (1) и (2) усредняли по ансамблю из 10^4 цепей, генерированных независимым образом. Расчеты проводили при температуре 273К, что отвечало условиям эксперимента работы [1].

Полученные результаты в виде зависимости K_x (в моль/л) от x (в двойном логарифмическом масштабе) представлены на рисунке. Кривая 1 получена в предположении, что распределение r независимо от длины цепи описывается нормальным законом; корреляцией расстояния между концами цепи и взаимной ориентацией ее концевых связей в этом случае пренебрегали. Кривая 2 — расчет методом Монте-Карло с учетом угловой корреляции (принимая во внимание результаты работы [7], в выражении (2) ограничивались четырьмя членами суммы). Кроме того, на рисунке приведены экспериментальные данные из работы [1] (кривая 3). Для наглядности все точки на рисунке соединены отрезками.

Из рисунка видно, что расчет в гауссовом приближении (кривая 1) не является удовлетворительным даже при числе связей в цикле $n > 80$. Расчет методом Монте-Карло достаточно хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Отметим, что роль угловой корреляции существенна лишь при $n \leq 30$ ($p_1^{(2)} = 0,32$), но быстро уменьшается с ростом n (при $x > 2p_x^{(2)} > 0,9$).

Зависимость равновесных констант макроциклизации (моль/л) от числа повторяющихся единиц в цикле:

1 — расчет в гауссовом приближении без учета угловой корреляции; 2 — расчет методом Монте-Карло с учетом угловой корреляции; 3 — экспериментальные данные работы [1]

удовлетворительным даже при числе связей в цикле $n > 80$. Расчет методом Монте-Карло достаточно хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Отметим, что роль угловой корреляции существенна лишь при $n \leq 30$ ($p_1^{(2)} = 0,32$), но быстро уменьшается с ростом n (при $x > 2p_x^{(2)} > 0,9$).

На основании близости расчетных и экспериментальных данных можно заключить, что в достаточно концентрированном растворе (см. рис. 3 и табл. 3 работы [1]) конформации цепей ПГОГД слабо возмущены межмолекулярными и дальними внутримолекулярными взаимодействиями. Этот вывод согласуется с представлениями о перекрывании статистических клубков гибкоцепных полимеров (к числу которых относится ПГОГД) в концентрированном растворе или расплаве (см., например, [8]) и не подтверждает предположение о сжатии полимерных клубков в концентрированном растворе по отношению к невозмущенным размерам [9]. Аналогичные выводы были получены при исследовании равновесия между циклическими и линейными макромолекулами полизтилентерефталата [3], поли-1,3-диоксолана [5, 6], поли- ϵ -капролактона [7], политритиленсукицината и полидекаметиленадипината [10], а также ряда других полимеров [11, 12].

Следует подчеркнуть, что утверждение о переходе полимерной цепи в невозмущенное состояние по мере увеличения концентрации раствора справедливо только для гибкоцепных полимеров, у которых отношение персистентной длины цепи a к ее толщине d $p=a/d \sim 1$. В терминах па-

метра гибкости f [8] необходимо выполнение неравенства $f > 0,63$. В случае же полимеров с жесткими цепями ($f < 0,63$, $p \gg 1$) при концентрации раствора выше некоторого критического значения система будет переходить в жидкокристаллическое состояние. С другой стороны, можно привести примеры макромолекул, которые хотя и обладают значительной свернутостью, но тем не менее должны проявлять повышенную способность к структурированию в растворе. К числу таких полимеров следует отнести некоторые полигетероарилены с подвижными шарнирами (изломами) в цепи, полиарилаты на основе алифатических дикарбоновых кислот и бисфенолов, имеющих высокую анизотропию формы молекулы и др. Характерной чертой таких полимеров является наличие в цепи длинных жестких участков, легко принимающих различные ориентации в пространстве. Это определяет тенденцию к их ориентационному упорядочению как на межмолекулярном уровне, так и внутри отдельных макромолекул. Ухудшение термодинамического качества растворителя или рост концентрации должны усиливать названный эффект. Можно ожидать, что поведение подобных цепей в концентрированном растворе будет отличаться от поведения бестелесных цепей с гауссовым распределением мономеров в клубке.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
21 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. *Y. Yamashita, J. Mayumi, Y. Kawakami, K. Ito*, Kobunshi Ronbunshu, *35*, 615, 1978.
2. *P. J. Flory, U. M. Suter, M. Mutter*, J. Amer. Chem. Soc., *98*, 5733, 1976.
3. *П. Г. Халатур, А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов*, Высокомолек. соед., *A20*, 832, 1978.
4. *П. Флори*, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
5. *J. M. Andrews, J. A. Semlyen*, Polymer, *13*, 142, 1972.
6. *П. Г. Халатур, В. В. Брагина*, Высокомолек. соед., *A21*, 573, 1979.
7. *П. Г. Халатур*, Высокомолек. соед., *B21*, 605, 1979.
8. *P. J. Flory*, In: Plenary and Main Lecture of International Symp. Macromolec., v. 8, Helsinki, 1972, p. 1.
9. *В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян*, Докл. АН СССР, *214*, 1340, 1974.
10. *П. Г. Халатур*, Высокомолек. соед., *B20*, 305, 1978.
11. *J. A. Semlyen*, Advances Polymer Sci., *21*, 41, 1976.
12. *С. Г. Плетнева, П. Г. Халатур, Ю. Г. Папулов*, Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений, Тезисы межреспубликанской конференции, Казанский химико-технологический ин-т им. С. М. Кирова, 1979, стр. 6.

УДК 541.64:678.028

О ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ БУТИЛ- И ХЛОРБУТИЛКАУЧУКОВ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

*Крохина Л.С., Зятъева Т.В., Шелест И.И.,
Кулезнев В.Н.*

В настоящее время для характеристики межмолекулярного взаимодействия в полимерах используется термодинамический параметр растворимости Гильдебранда δ . В соответствии с теорией, параметр растворимости $\delta = \sqrt{\Delta E_i / V_i}$, где ΔE_i — энергия испарения жидкости, V_i — ее мольный объем, $\Delta E_i / V_i$ представляет собой плотность энергии когезии. Принято считать, что растворитель тем лучше, чем ближе его δ_1 к параметру растворимости полимера δ_2 . Параметр δ_2 используется как в теоретических расчетах, так и в практике для выбора растворителя.