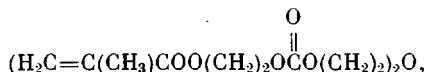


**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРА
бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси-
этин)окси, полученного в условиях
всестороннего сжатия, методом ИК-спектроскопии**

Грачев А. В., Владимиров Л. В., Сивергин Ю. М.

Ранее [1] нами было показано влияние всестороннего сжатия при давлениях до 550 МПа, приложенного на стадии полимеризации бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтин)окси (МЭКДЭ) формулы



на некоторые свойства полимеризатов МЭКДЭ (далее такой способ полимеризации будем называть анабарной полимеризацией, а полученный в подобных условиях полимер — анабарный образец полимера).

Одним из вопросов, требующих ответа, является вопрос об изменениях микроструктуры полимеров, синтезированных в анабарных условиях. Известно, что давление избирательным образом влияет на направление элементарных реакций, протекающих в процессе анабарной полимеризации: ускоряются прежде всего те реакции, которые имеют большее изменение активационного объема ΔV^* [2].

С целью выяснения структурных особенностей макроцепей, формирующихся в результате анабарной полимеризации МЭКДЭ, было выполнено ИК-спектрологическое исследование полимеризатов МЭКДЭ.

Полимеризацию МЭКДЭ проводили по методике, описанной в работе [1], до предельно возможной степени превращения. Последняя, измеренная по полосе валентных колебаний двойных связей 1632 см^{-1} , составляла для всех исследованных полимеров $\sim 90\%$. По данным разностной спектроскопии различие между контрольным и анабарным образцами в содержании остаточных двойных связей не превышало 1% . ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре FTS-15C («Digilab») при разрешении 2 и 4 см^{-1} . Удовлетворительное соотношение сигнал (слабые полосы в области 700 – 1000 см^{-1})/шум достигалось усреднением спектров по большому числу сканирований ($N \geq 200$). Спектральные данные обрабатывали на ЭВМ фурье-спектрометра по программам выравнивания базовой линии, нормирования и вычитания спектров.

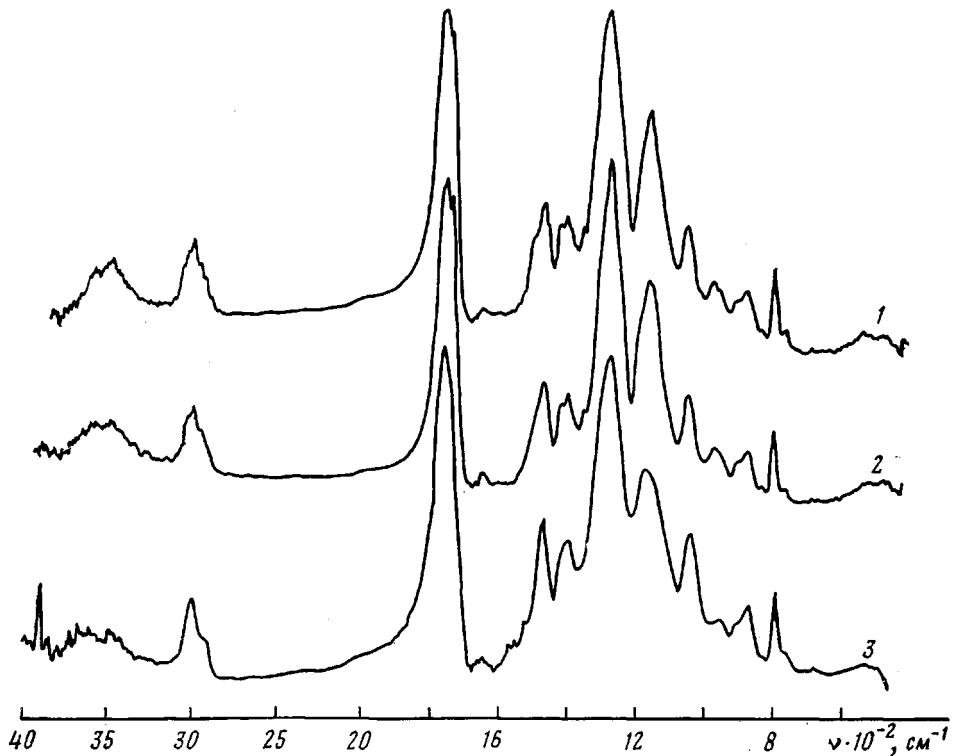
Образцы готовили в виде таблеток из смеси KBr с порошком полимера, полученным размолом в шаровой мельнице при температуре жидкого азота. Спектры регистрировали при 298 K .

ИК-спектры полимеров МЭКДЭ, синтезированных при различных давлениях, приведены на рисунке. Для удобства сопоставления спектры нормированы по пикивой интенсивности полосы валентных колебаний карбонильных групп 1751 см^{-1} . Кроме этой полосы в сравниваемых спектрах оказались нечувствительными к анабарной истории полимеров МЭКДЭ полосы 1385 , 1338 и 787 см^{-1} . Как видно из рисунка, частоты, относительные интенсивности и форма контуров большинства остальных полос спектров полимеров, полученных при высоких давлениях, отличаются от спектра контрольного образца (кривая 1) и тем сильнее, чем выше давление (кривые 2, 3). Это свидетельствует о влиянии анабарных условий полимеризации на молекулярную структуру образующегося трехмерного полимера МЭКДЭ.

Ранее [2, 3] на примере линейных полимеров было показано, что в анабарных условиях полимеризации мономеров с ростом давления могут изменяться соотношения между синдио- и изо-присоединением и нарушаться порядок присоединения (увеличиваться доля звеньев, соединенных по типу «голова к голове»).

В нашем случае кроме вышеуказанных изменений можно ожидать, что конформационный состав макроцепей полимера МЭКДЭ также будет реагировать на давление, поскольку полимеризационная система в ходе реакции переходит в стеклообразное состояние, в котором будут заморожены иные конформеры, обусловленные влиянием давления.

Отнесение полос рассматриваемых ИК-спектров было выполнено в приближении характеристичности частот колебаний (таблица и рисунок).



ИК-спектры полимеров МЭКДЭ, полученных при атмосферном давлении (1, контрольный образец) и 0,5 (2) и 4,5 ГПа (3)

Поскольку МЭКДЭ является производным метакриловой кислоты, для интерпретации спектров, а также для анализа микроструктуры основной (полиметакрилатной) макроцепи полимера МЭКДЭ были использованы результаты ИК-спектроскопических исследований различных микротактических форм ПММА [4–6]. Кроме этого были привлечены результаты, полученные при изучении колебательных спектров полимера этиленгликольдиметакрилата [7]. Для учета спектрального вклада «боковых» цепей (олигомерных блоков) полимеров МЭКДЭ, содержащих карбонатные группы и этиленоксидные фрагменты, были использованы известные из литературы отнесения полос спектров ряда поликарбонатов [8], поли- и олигоэтиленгликолов [9].

Как известно [4–6], наиболее чувствительны к конфигурации макроцепей ПММА полосы валентных колебаний связей С–С основной цепи (749 и 1063 см^{-1}) и деформационных колебаний групп $\alpha=\text{CH}_3$ (967 , 1388 и 1483 см^{-1}). Приведенные частоты относятся к ИК-спектру синдиотактического ПММА. Все эти полосы в разной степени реагируют на длину синдиотактического блока и при увеличении в цепи содержания изоструктур ослабляются (1388 , 1483 см^{-1}) или смещаются (749 , 967 см^{-1}) вплоть

Полосы поглощения в ИК-спектрах олигомера и полимеров МЭКДЭ

| ν олигомера, см ⁻¹ | ν полимеров (см ⁻¹) при p , МПа | | | | | Форма колебания * |
|--------------------------------------|---|------------------------|---------|---------|---------|---|
| | 0,1 | 200 | 500 | 2500 | 4,500 | |
| — | 2990 | 2990 | 2990 | 2990 | 2990 | ν_a CH ₃ (O) + ν_a CH ₃ (C) |
| 2963 | 2959 | 2959 | 2959 | 2959 | 2959 | ν_s CH ₃ (O) + ν_a CH ₂ (O) |
| 2930 пл | 2928 пл | 2928 пл | 2928 пл | 2928 пл | 2928 пл | ν_s CH ₃ (C) + ν_s CH ₂ (O) + ν_a CH ₂ (C) |
| 2860 пл | 2860 пл | 2860 пл | 2860 пл | 2860 пл | 2860 пл | ν_s CH ₂ (C) |
| 1758 | 1751 | 1751 | 1751 | 1751 | 1751 | $\nu O = C \begin{cases} C \\ \\ C \end{cases}$ |
| 1729 | 1734 пл | 1734 пл | 1734 пл | 1734 пл | 1734 пл | $\nu O=C(OR)$ |
| 1640 | 1632 | 1632 | 1632 | 1634 | 1634 | $\nu C=C$ |
| 1478 пл | 1480 пл | 1480 пл | 1480 пл | — | — | δ_a CH ₃ (C) |
| 1456 | 1454 | 1454 | 1456 | 1458 | 1458 | δ_a CH ₃ (O) + δ CH ₂ |
| 1409 | 1404 | Интенсивность падает → | | | | |
| 1383 | 1385 | 1385 | 1385 | 1385 | 1385 | γ_w CH ₂ (O) |
| 1324 | 1338 | 1338 | 1338 | 1338 | 1338 | γ_w CH ₂ (C) |
| 1268 | 1265 | 1265 | 1269 | 1269 | 1269 | |
| 1245 пл | 1245 пл | 1245 пл | 1245 пл | 1245 пл | 1245 пл | |
| 1169 | — | — | — | — | — | $\nu C-C-O + \nu C-O$ |
| | — | — | — | 1165 | 1165 | Сложноэфирные и карбонатные группы |
| | 1146 | 1146 | 1146 | 1141 | 1141 | |
| 1039 | 1038 | 1038 | 1034 | 1034 | 1034 | $\nu C-C + \gamma_{fw}$ |
| 954 | 964 | Интенсивность падает → | | | | |
| | 941 | Интенсивность растет → | | | | |
| 901 | 903 | 903 | 903 | 903 пл | 901 пл | γ_r CH ₃ (C) |
| 869 | 864 | 864 | 864 | 864 | 868 | γ_r CH ₂ (O) + ν C—O |
| 819 | 818 | 818 | 818 | 818 | 818 | ν_s C—O—C |
| 792 | 787 | 787 | 787 | 787 | 787 | γ_r CH ₂ (O) + ν C—C в O—CH ₂ —CH ₂ —O |
| — | 752 | 753 | 760 | 760 | 760 | ν C—C |

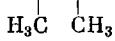
* ν_s и ν_a — симметричные и антисимметричные валентные колебания; δ_s и δ_a — симметричные и антисимметричные ножничные; γ_w — веерные; γ_{fw} — кривильно-деформационные; γ_r — маятниковые.

до частот, характерных для колебаний изотактической цепи (759 , 945 см^{-1}). Стереочувствительные дублеты полос $749/759$ и $967/945 \text{ см}^{-1}$ часто используют для качественной оценки микротактичности ПММА [4, 6].

В спектрах полимеров МЭКДЭ полосы колебаний, аналогичных по форме перечисленным выше для ПММА, с увеличением давления реагируют на анабарную предысторию полимеров МЭКДЭ следующим образом. Полоса 752 см^{-1} спектра контрольного образца (в спектре олигомера МЭКДЭ эта полоса отсутствует) с увеличением давления смещается в сторону высоких частот до 760 см^{-1} . Интенсивность полосы 964 см^{-1} уменьшается, и одновременно с этим возрастает интенсивность полосы 945 см^{-1} . Полоса 1038 см^{-1} , отвечающая колебаниям $\nu_{\text{C-C}}$, смешанных с деформационными колебаниями связей C—H (соответствующие полосы в спектрах ПММА и ПМЭ имеют частоты 1063 и 1042 см^{-1}), смещается в низкочастотную область спектра (таблица). Относительная интенсивность полос 1404 и 1480 см^{-1} деформационных колебаний групп $\alpha-\text{CH}_3$, сильно уменьшается с ростом давления.

Таким образом, описанная картина спектральных изменений (рисунок, таблица) в целом совпадает с имеющимися результатами о влиянии изо-структур на ИК-спектр синдиотактического ПММА. Этот факт позволяет заключить, что проведение синтеза полимеров МЭКДЭ в анабарных условиях приводит к увеличению содержания изо-структур в «основной» цепи этих полимеров. Аналогичный результат был получен ранее для анабарного ПММА [10, 11]: с увеличением давления возрастила доля изо-структур, гетероструктур и уменьшалась доля синдиоструктур.

Об изменении соотношения звеньев, соединенных по типу «голова к хвосту» (последовательность $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$) и «голова к голове» (последовательность $-\text{C}-\text{C}-$), можно судить по изменению полос 815 и 751 см^{-1}



соответственно [12]. С увеличением доли присоединения «голова к голове» должна возрастиать интенсивность полосы 751 см^{-1} , чего в нашем случае не наблюдается. Слабая полоса 818 см^{-1} не изменяется. Из этих результатов вытекает вывод о том, что в случае анабарной полимеризации МЭКДЭ в диапазоне давлений до $4,5 \text{ ГПа}$ присоединение по типу «голова к хвосту» превалирует.

Из сравнительного анализа спектров (рисунок) видно, что конформационные изменения в сложноэфирных (и(или) карбонатных) группах и в этиленоксидных фрагментах олигомерного блока имеют место. Полосы поворотных изомеров по связям C—O, примыкающим к карбонильным группам, проявляются в области 1100 – 1300 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям этих связей. Видно, что частоты, полуширины и форма контуров полос в этой области частот изменяются (рисунок, таблица). Особенно это заметно в спектрах полимеров, полученных при высоких давлениях ($2,5$ и $4,5 \text{ ГПа}$). Возможно, что изменение конформационного поведения связей C—O является следствием изменения микротактичности макрополимеров.

К конформационному составу этиленоксидных фрагментов весьма чувствительны полосы деформационных (ножничных и маятниковых) колебаний CH_2 -группы [9]. Поэтому изменение частот и относительных интенсивностей полос 864 , 903 и 1454 см^{-1} (контрольный образец), по-видимому, связано с влиянием давления на конформационный отбор в группе $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$.

К сожалению, как в случае сложноэфирных (и карбонатных) групп, так и в случае групп $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ колебания связей индивидуальных поворотных изомеров не характеристичны по частоте. Поэтому для описания конформационных изменений в анабарных полимерах необходимы дополнительные данные о спектральных характеристиках поворотных

изомеров в модельных низкомолекулярных системах. Из анализа спектров (таблица, рисунок) следует, что в полимерах, полученных при более высоких давлениях, различия в поворотно-изомерном составе возрастают по сравнению с контрольным образцом.

Анализ ИК-спектра образца полимера МЭКДЭ, полученного в условиях гидростатического сжатия при давлениях до 0,6 ГПа и термообработанного по режиму получения анабарных полимеров МЭКДЭ (так называемое уплотненное стекло полимера МЭКДЭ), показал его аналогию с ИК-спектром для контрольного образца.

Таким образом, именно проведение полимеризации МЭКДЭ в анабарных условиях приводит к изменению в микроструктуре формирующихся макроцепей (повышение доли изо-структур) и изменению набора конформеров, т. е. в основе этих изменений лежат специфические особенности, присущие элементарным химическим реакциям брутто-процесса полимеризации, в частности возрастание вклада изо-присоединения вследствие большего изменения активационного объема $\Delta V_{\text{изо}}^{\neq}$ для этой реакции по сравнению с $\Delta V_{\text{синдио}}^{\neq}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Грачев А. В., Киселев М. Р., Сивергин Ю. М. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 17, № 6, с. 1197.
- Weale K. Chemical Reactions at High Pressures. L.: Spon. Ed., 1967, 349 p.
- Гофф А. Л., Жулин В. М., Гонихберг М. Г. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 6, с. 1302.
- d'Reilly J. M., Moshek R. A. Macromolecules, 1981, v. 14, № 3, p. 602.
- Dirlukov S. J. Appl. Spectroscopy, 1979, v. 33, № 6, p. 551.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
- Moran M. B., Martin G. C. J. Macromolec. Sci. Chem., 1983, v. 19, № 4, p. 611.
- Hummel D. O. IR-spectra of Polymers in the Medium and Long Wavelength Regions. L.: Intersci. Publ., 1966. 397 p.
- Matsuka H., Miyazawa T. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 10, p. 1735.
- Зубов В. П., Кабанов В. А., Каргин В. А., Щетинин А. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 11, с. 1722.
- Sasuga T., Takehisa M. J. Macromolec. Sci. Chem., 1978, v. 12, № 9, p. 1307.
- van Schooten J., Mastert S. Polymer, 1963, v. 4, № 1, p. 135.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.VII.1985

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

Бычкова Т. И., Изюмников А. Л., Работнова Е. Н.,
Цайлингольд В. Л., Ермакова В. Д., Кригер А. Г.,
Фрончек Э. В.

Сведения о молекулярных свойствах поливинилазолов ограничены данными для полимеров с имидазольным [1], пиразольным [2] и триазольными циклами [3]. Установлен факт повышения равновесной жесткости макромолекул с увеличением числа атомов азота в азольном цикле [3]. Представляло интерес оценить молекулярные и конформационные параметры поли-2-метил-5-винилтетразола (ПМВТ) — полимера, содержащего в цикле четыре атома азота.