

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

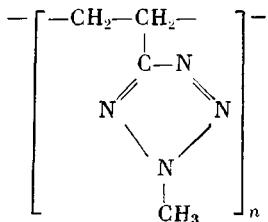
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

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.

Радикально инициируемая полимеризация 2-метил-5-винилтетразола (МВТ) изучена ранее [4]. В настоящей работе приведены результаты исследования растворов ПМВТ в ДМФА, хлороформе и хлористом метилене методами вискозиметрии, светорассеяния и ГПХ.

Химическое строение ПМВТ описывается формулой



ПМВТ получали полимеризацией МВТ в ацетоне при 60°. В качестве инициатора (3 вес. %) использовали ДАК; конверсия составляла ~50%; полимер осаждали гексаном и сушили в вакууме. Фракционирование ПМВТ проводили методом дробного осаждения при 25° изопропиловым спиртом из 2%-ного раствора в хлороформе.

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Шульца – Блашке ($k_{\text{ш}}$) растворов фракций ПМВТ определяли при 20° с помощью вискозиметра типа Бишофса. Светорассеяние растворов фракций ПМВТ в ДМФА измеряли на нефелометре «Sofica» при вертикально поляризованном падающем свете на двух длинах волн $\lambda_0 = 436$ и 546 нм при 25°. Методика этих измерений описана в работе [5].

Значения инкремента показателя преломления растворов фракций ПМВТ в ДМФА, измеренные на дифференциальном рефрактометре, составляли 0,0875 см³/г ($\lambda_0 = 546$ нм) и 0,0884 см³/г ($\lambda_0 = 436$ нм).

Полидисперсность по ММ исследованных фракций оценивали методом ГПХ на хроматографе «Waters» (модель 200), как описано в работе [5]. В качестве элюнта использовали хлористый метилен.

Молекулярные характеристики фракций ПМВТ представлены в таблице.

Молекулярные характеристики фракций ПМВТ

$[\eta] \cdot 10, \text{ м}^3/\text{кг}$			$k_{\text{ш}}$			$\bar{M}_w \cdot 10^{-8}$	$A_2 \cdot 10^7, \text{ м}^4 \text{ КМОЛЬ}/\text{кг}^2$	$\bar{R}_z^2 \cdot 10^{-2}, \text{ нм}^2$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	ДМФА	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	ДМФА				
2,70	2,44	—	0,19	0,26	—	10,56	2,0	—	—
1,86	1,68	1,28	0,19	0,19	0,23	6,60	2,2	12,08	1,96
0,86	0,89	0,64	0,26	0,29	0,33	2,52	2,6	3,70	1,73
0,56	0,55	0,39	0,41	0,25	0,38	1,27	3,2	1,85	1,78
0,37	0,34	—	0,26	0,30	—	0,75	3,6	1,07	1,79
0,26	0,27	0,20	0,40	0,35	0,59	0,48	4,3	—	1,77
—	—	2,36 *	—	—	0,22 *	14,00 *	1,8 *	19,07 *	1,30 *

* Данные для образца, синтезированного в хлороформе при [МВТ] = 30 вес.% и 40°, [ДАК] = 0,4 вес.%, конверсия ~10%.

Здесь же приведены характеристики образца ПМВТ, полученного полимеризацией в хлороформе. Зависимости $\lg[\eta] - \lg \bar{M}_w$ и $\lg(\bar{R}_z^2) - \lg \bar{M}_z$, построенные по данным таблицы, представлены на рис. 1. Значения соответствующих средних молекулярных масс \bar{M}_w и \bar{M}_z были рассчитаны по величинам \bar{M}_w и коэффициентов полидисперсности $U_z = \bar{M}_z/\bar{M}_w$, $U_w = \bar{M}_w/\bar{M}_n$. Следует заметить, что полидисперсность фракций оказалась сравнительно большой, что по-видимому, обусловлено значительной полидисперсностью исходного образца ПМВТ, которая, согласно данным ГПХ, составляла $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 10$. Необходимые для расчетов средних ММ значения показателей степеней были предварительно оценены по наклону графиков зависимостей $\lg[\eta]$ и $\lg \bar{R}_z^2$ от $\lg \bar{M}_w$. Прямые на рис. 1 описываются следующими уравнениями: $[\eta]_{\text{ДМФА}}^{20} = 1,05 \cdot 10^{-5} M_v^{0,71}$; $[\eta]_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}^{20} = 1,18 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_v^{0,72}$; $[\eta]_{\text{CHCl}_3}^{20} = 0,99 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_v^{0,74}$; $(\bar{R}_z^2)^{1/2} = 1,11 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}_z^{0,57}$.

Сравнение показателей степеней в этих уравнениях позволяет заключить, что исследованные растворители являются для ПМВТ термодинамически хорошими. Значение экспоненты в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для ДМФА (0,71) хорошо согласуется со значением экспоненты в соотношении $\bar{R}_z^2 - \bar{M}_z$ [6]. Из данных таблицы следует, что величины $[\eta]$ зависят от термодинамического качества растворителей,

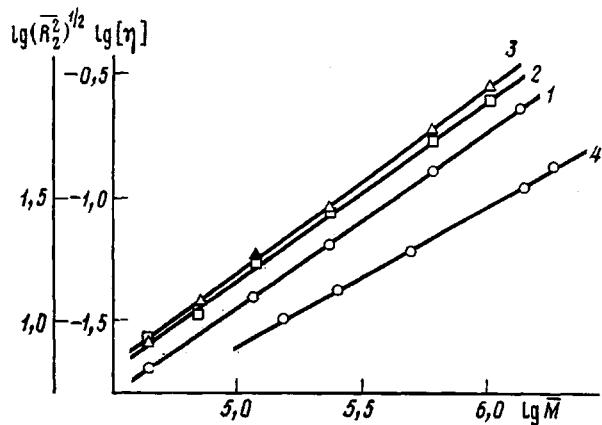


Рис. 1. Зависимости $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_v$ для растворов ПМВТ в ДМФА (1), CH_2Cl_2 (2) и CHCl_3 (3) и зависимость $\lg (\bar{R}_z^2)^{1/2} - \lg \bar{M}_z$ для растворов ПМВТ в ДМФА (4)

а значения второго вириального коэффициента A_2 и константы $k_{\text{ш}}$ соответствуют величинам этих параметров для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях [7]. Таким образом, можно считать, что отличие экспонент в приведенных уравнениях от 0,5 обусловлено эффектами набухания клубков ПМВТ в хороших растворителях.

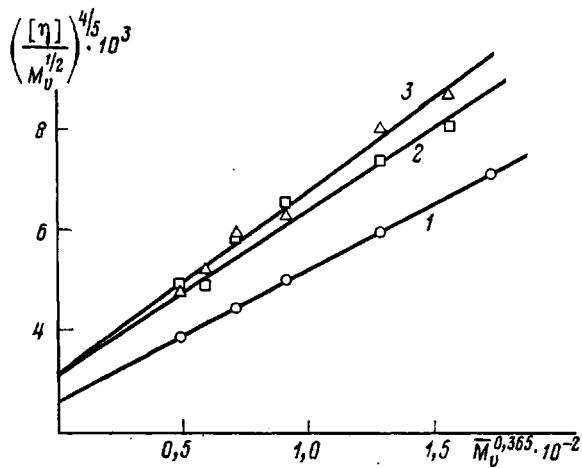


Рис. 2. Зависимости $([\eta]/M_v^{1/2})^{4/5}$ от $\bar{M}_v^{0.365}$ для растворов ПМВТ в ДМФА (1), CH_2Cl_2 (2) и CHCl_3 (3)

В связи с этим для определения невозмущенных размеров ПМВТ использовали экстраполяционные методы исключения объемных эффектов. Согласно уравнению экстраполяции, предложенному в работе (8), на рис. 2 экспериментальные данные представлены в виде зависимости $([\eta]/M_v^{1/2})^{4/5} - \bar{M}_v^{0.365}$. Экстраполяция указанной зависимости в случае

хлороформа и хлористого метилена дает совпадающие значения K_θ (отрезок, отсекаемый на оси ординат $K_\theta = \Phi_0^{4/3} \left(\frac{\bar{h}_\theta^2}{M} \right)^{1/3}$). Однако для ДМФА величина K_θ оказалась заметно меньше. Рассчитанные по этим значениям K_θ относительные невозмущенные размеры макромолекул ПМВТ равны $\bar{h}_\theta^2/M = 0,45 \cdot 10^2$ нм² для растворов в хлороформе и хлористом метилене и $\bar{h}_\theta^2/M = 0,38 \cdot 10^2$ нм² для ДМФА (при $\Phi_0 = 2,5 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹). Следует отметить, что весьма близкое значение \bar{h}_θ^2/M для ПМВТ в ДМФА было получено непосредственно из данных светорассеяния при экстраполяции относительных размеров \bar{R}_z^2/M , по способу, предложенному в работе [8], а также и при экстраполяции по методу [9].

Найденным значениям \bar{h}_θ^2/M отвечают величины сегмента Кунга $A = -2,0$ и $1,7$ нм и параметра заторможенности внутреннего вращения в макромолекулярной цепи $\sigma = 2,30$ (CHCl₃, CH₂Cl₂) и $2,10$ (ДМФА). Судя по этим значениям конформационных параметров, ПМВТ является типичным гибкоцепным полимером.

Наблюдаемое различие невозмущенных размеров макромолекул полимера обусловлено, по-видимому, различной поляризующей способностью растворителей по отношению к полярному ПМВТ ($\epsilon_{\text{дмфа}} = 36,7$; $\epsilon_{\text{сн},\text{с1}} = -4,4$; $\epsilon_{\text{сн},\text{с2}} = 8,9$). В то же время, несмотря на увеличение числа атомов азота в гетероцикле по сравнению с поли-1-винил-1,2,4-триазолом [3], гибкость ПМВТ заметно больше, вероятно, вследствие его меньшей полярности (дипольный момент 2,5-дизамещенных тетразола 2,52–2,60 Д [10]; 1,2,4-триазола – 3,24 Д [11]), обусловленной особенностями строения изомерных тетразолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Г. Д. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2219.
2. Шаталов Г. В., Позина Е. М., Михантьев Б. И., Преображенский С. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 900.
3. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Кедрина Н. Ф., Касаукин В. А., Новиков Д. Д., Лопырев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 697.
4. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. В., Королев Г. В., Морозов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 3, с. 231.
5. Изюмников А. Л., Величко Т. Т., Кренцель Л. Б., Литманович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 326.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 129.
7. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 188.
8. Изюмников А. Л., Полякова Г. Р., Гантмахер А. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2341.
9. Inagaki H., Suzuki H., Kurata M. J. Polymer Sci. C, 1966, № 15, p. 409.
10. Островский В. А., Серебрякова Н. М., Колдобский Г. И., Одокиенко С. С. Журн. орган. химии, 1984, т. 20, № 11, с 2464.
11. Свойства органических соединений/Под ред. Потекина А. А. Л.: Химия, 1984, с. 510.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
30.VII.1985