

Представленные выше данные позволяют высказать некоторые предположения о возможной морфологии образующегося на поверхности аэро-сила полимерного покрытия. Можно предположить, что при малом числе привитых цепей и их небольшой ММ наблюдается мозаичное расположение на наполнителе макромолекул ПБМА, которые энергетически плохо взаимодействуют с АЭА, образуя, по-видимому, некоторые клубкообразные конформации на поверхности кремнезема.

По мере увеличения содержания привитого полимера на поверхности наполнителя, т. е. по мере возрастания степени заполнения поверхности, макромолекулы полимера самоагрегируют, и величина эндотермического вклада в ΔH° сокращается. Поэтому по абсолютной величине эндотермический эффект взаимодействия наполнителя с привитой полимерной оболочкой уменьшается, достигая некоторого предельного значения, отвечающего, вероятно, полному заполнению поверхности наполнителя полимером.

ЛИТЕРАТУРА

- Степанян А. О., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274 № 3. С. 655.
- Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 423.
- Бессонов Ю. С., Тагер А. А., Юшкова С. М., Комаров Н. Н., Гузеев В. В., Рафиков М. Н. // Высокомолек. соед. А. 1979 Т. 20. № 1. С. 99.
- Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. М., 1970. 256 с.
- Юшкова С. М., Гузеев В. В., Тагер А. А., Мартынова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2109.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
25.XI.1986

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

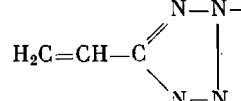
УДК 541(127+64):536.7

ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЕ МОНОМЕРА НА ТЕРМОДИНАМИКУ И КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рощупкин В. П., Королев Г. В.

Известно, что теплота полимеризации виниловых мономеров складывается из теплового эффекта собственно химической реакции и разности энергий межмолекулярного взаимодействия в мономере и полимере. Нами

на примере 2-метил-5-винилтетразола (МВТ-2)



показано, что, кроме этих факторов, теплота полимеризации зависит также и от конформационной структуры и конформационной динамики мономера.

В области колебаний двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в ИК-спектре МВТ-2 наблюдаются две полосы поглощения: одиночная 1656 см^{-1} и дублетная с компонентами 1648 и 1645 см^{-1} (рис. 1). Относительная интенсивность этих полос существенно зависит от растворителя и температуры. Это позволяет отнести их, по аналогии со спектрами простых виниловых эфиров [1], к колебаниям двух поворотных изомеров МВТ-2, различающихся углом

поворота винильной группы и гетероцикла вокруг связи С–С. Разность энергий этих изомеров, определенная по зависимости относительной интенсивности полос от температуры, составляет 10 кДж/моль.

Из приведенных на рис. 1 спектров 1 и 2 видно, что при переходе от чистого мономера к разбавленному раствору в хлороформе интенсивность полосы высокоэнергетического изомера 1656 см⁻¹ существенно уменьшается, что свидетельствует о смещении конформационного равновесия в сторону низкоэнергетического изомера. В то же время в работе [2] показано, что при переходе от полимеризации МВТ-2 в массе к полимеризации в разбавленных растворах в хлороформе теплота полимеризации понижается на 5–10 кДж/моль. Совокупность этих данных позволяет заключить, что в реакции роста цепи принимают участие преимущественно низкоэнергетические изомеры.

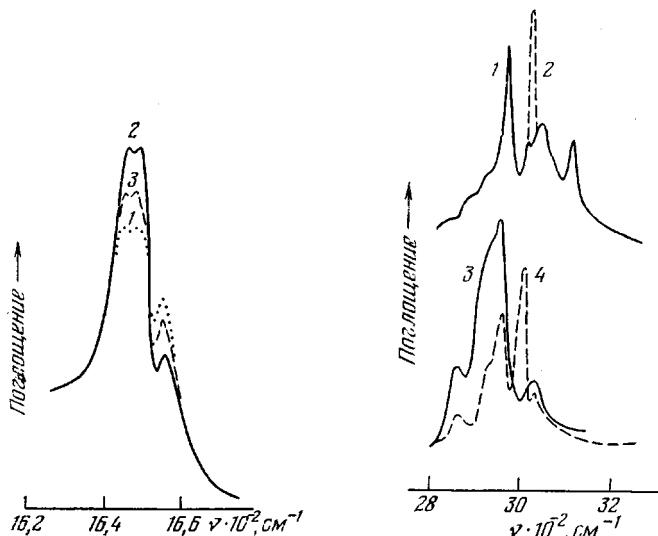


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Полоса поглощения связи С=С в ИК-спектре МВТ-2 при 293 К (1) и его раствора в хлороформе при 293 (2) и 333 К (3). [МВТ-2] – 2,5 моль/л

Рис. 2. ИК-спектры в области валентных колебаний С–Н. 1 – МВТ-2; 2 – дополнительная полоса в разностном спектре раствора МВТ-2 в хлороформе и хлороформа; 3 – твердая пленка ПМВТ-2; 4 – разностный спектр раствора ПМВТ-2 в хлороформе и хлороформа

тические изомеры МВТ-2. При этом реакция полимеризации нарушает конформационное равновесие, которое перманентно восстанавливается путем экзотермического поворотно-изомерного перехода высокоэнергетических изомеров в низкоэнергетические. Поэтому радикальная полимеризация МВТ-2 в массе, где содержание высокоэнергетических изомеров повышенено, характеризуется более высоким тепловыделением.

С точки зрения химического строения МВТ-2 рассматривают как близкий аналог стирола. Однако кинетика радикальной полимеризации этих мономеров существенно отличается величиной отношения констант скоростей реакций роста и обрыва цепей [2]: при 313 К величина $k_p/k_o^{0.5}$ у МВТ-2 в 17,5 раз выше, чем у стирола. Эти различия находят естественное объяснение при учете влияния конформационной динамики мономера на k_p . Эффективность встречи макрорадикала с молекулой мономера зависит от относительной ориентации активного центра и связи С=С. В случае стирола, не имеющего поворотных изомеров, благоприятная ориентация достигается относительно медленными вращениями молекулы моно-

мера как целого. В случае МВТ-2 такая ориентация может быть достигнута путем на порядок более быстрого внутреннего вращения вокруг связи $C=C$.

Рассмотренные данные показывают, что конформационная структура и динамика виниловых мономеров, по-видимому, является важной характеристикой их реакционной способности.

Для подтверждения сделанных выводов следует рассмотреть также и другой возможный механизм влияния хлороформа на теплоту полимеризации МВТ-2. Известно [3], что определенный вклад в брутто-теплоту реакции полимеризации могут давать различия в энергии сольватации молекул мономера и полимера растворителем. Естественно было предположить, что в рассматриваемом случае доминирующий вклад в энергию этого взаимодействия дают водородные связи между подвижным атомом водорода молекулы Cl_3CH и гетероциклическими мономером и полимером, обладающими электронодонорными свойствами благодаря неподеленным парам электронов на атомах азота и π -электронам двойных связей. Поэтому мы провели спектроскопическое исследование указанных взаимодействий в растворах МВТ-2 и его полимера (ПМВТ-2) в хлороформе. Выбор метода исследования определило то, что согласно работе [4], величина сдвига частоты колебания химической связи, участвующей в образовании межмолекулярной водородной связи, прямо пропорциональна энталпии образования последней и может использоваться для целей «спектрокалориметрии».

В спектре хлороформа валентному колебанию связи $C-H$ соответствует полоса 3020 см^{-1} . Для измерения сдвига данной полосы под влиянием взаимодействия с МВТ-2 и ПМВТ-2 регистрировали разностные спектры соответствующих растворов и чистого хлороформа. При этом толщину кюветы с хлороформом подбирали так, чтобы полностью компенсировать поглощение невзаимодействующих молекул растворителя на частоте 3020 см^{-1} в спектрах растворов. Полученные таким образом разностные спектры приведены на рис. 2. Сравнение их со спектрами мономера и полимера в массе показывает наличие в спектрах растворов дополнительной полосы $\nu=3000 \text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям связи $C-H$ в молекулах хлороформа, взаимодействующих с молекулами МВТ-2 и ПМВТ-2. Поскольку величина сдвига частоты колебания $C-H$ хлороформа в растворах мономера и полимера одинакова, можно заключить, что взаимодействие МВТ-2 и ПМВТ-2 с молекулами хлороформа локализовано на гетероциклах, характеризуется близкими величинами энергии сольватации и практически не должно давать вклада в теплоту полимеризации МВТ-2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов Е. М., Андреев Н. С., Каган Г. И. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. № 1. С. 37.
2. Кригер А. Г., Грачев В. А., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
3. Карапетян З. А., Атовмян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 303.
4. Йогансен А. В. // Водородная связь. М. 1981. С. 112.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.XI.1986