

8. *Нестеров А. Е.* Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев, 1984. 330 с.
9. *Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайфулина Н. Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 25.
10. *Flory P. J., Rehner J., jr.* // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 412.
11. *Borchard W.* // Ber. Bunsen Gesellsch. phys. Chem. 1977. B. 81. № 10. S. 989.
12. *Буда Н. М. М.*, 1985. 5 с.— Деп. в ВИНТИ 27.09.85, № 479.
13. *Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Крюков В. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 890.
14. *Панков С. П.* Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 256 с.
15. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966. 509 с.
16. *Тагер А. А., Адамова Л. В.* // Тр. по химии и хим. технологии. № 2. Горький, 1972. С. 112.
17. *Вшивков С. А.* Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Урал. гос. ун-т, 1978. 158 с.
18. *Saeki S., Kuwahara N., Konno S., Kaneko M.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 2. P. 246.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
7.12.88

УДК 541(515+64)

**В. В. Николаенко, А. В. Некрасов, А. В. Меркушов,
Л. А. Татарова, Т. Г. Ермакова**

1-N-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Изучена радикальная сополимеризация 1-N-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном в ДМФА. В рамках терминальной модели определены значения констант сополимеризации для систем 1-N-винил-1,2,4-триазол со стиролом и метилметакрилатом. На основании данных метода с большим избытком сомономера при использовании меченных третиим мономеров для системы 1-N-винил-1,2,4-триазол — N-винилпирролидон установлено, что механизм роста цепей является предконцевым. Применение указанного метода для систем 1-N-винил-1,2,4-триазол со стиролом и метилметакрилатом не позволяет однозначно выбрать модель сополимеризационного процесса. Пересчет значений параметров идеальной реакционной способности 1-N-винил-1,2,4-триазола дает возможность сделать вывод о том, что он является сильным электроноакцепторным мономером, обладающим аномальной активностью в реакциях радикальной сополимеризации в ряду винилазолов.

Ранее [1] была изучена радикальная сополимеризация 1-N-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с N-винилимидазолом (ВИ). На основании данных, полученных как традиционным (основанном на применении уравнения Майо — Льюса) методом, так и методом с большим избытком сомономера (БИС), сделан вывод о том, что механизм роста для этой пары является предконцевым. Было высказано предположение, что и в других сополимеризационных системах ВТ — электронодонорный мономер будет реализовываться предконцевой механизм роста цепей.

Применение метода БИС с использованием меченых мономеров в настоящее время вызывает повышенный интерес [1—5]. Особенно это относится к неклассическим сополимеризационным системам, для которых его применение позволяет просто и удобно получать значения некоторых констант сополимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению радикальной сополимеризации ВТ с N-винилпирролидоном (ВП) (электронодонорный мономер), а также проверке предположения о предконцевом механизме роста на основе независимых экспериментальных данных [6] (системы ВТ — стирол; ВТ —

ММА рассмотрены в рамках терминальной модели) как традиционными методами, так и методом БИС. Это позволит уточнить место ВТ в ряду сополимеризационных активностей винилазолов.

В экспериментах использовали ВТ, полученный согласно методике [6]; ВП и стирол фирмы «Fluka» (Швейцария); ММА (г. Дзержинск). Мономеры выдерживали и дважды перегоняли в вакууме в атмосфере сухого аргона над молекулярными ситами «Zeosorb 3A» (ГДР).

Сополимеризацию проводили в ампулах в вакууме ($p=0,67$ Па) в свежеперегнанном ДМФА при $333\pm 0,1$ К с использованием ДАК в качестве инициатора. Сополимеры ВТ – ВП высаждали в диэтиловый эфир, пересаждали из метанола в эфир; ВТ – стирол и ВТ – ММА высаждали в смесь эфир – метанол (10 : 1), пересаждали из ДМФА в ту же смесь.

Состав сополимеров определяли методом ПМР-спектроскопии на приборе WP-200 SY (200 МГц) фирмы «Brucker» (ФРГ). Сополимеры ВТ – ВП растворяли в D_2O ; ВТ – стирол и ВТ – ММА – в $DMCO-d_6$. Внутренний стандарт – DSS. Площадь пиков определяли взвешиванием; ошибка определения мольной доли ВТ составляла $\pm 0,015$.

Меченные тритием мономеры получали методом «третиевой пушки», выделяли и очищали аналогично работе [1]. Контроль чистоты меченых мономеров – ГЖХ ($\geq 99,9\%$). Активность измеряли на приборе «BetaTrack» фирмы LKB (Швеция), время измерения 2 мин, погрешность 0,2%.

Сополимеризационные эксперименты методом БИС проводили по методике, описанной в работах [1, 7]. Сополимеры ВТ – стирол, ВТ – ММА с высоким содержанием стирола и ММА соответственно высаждали в метанол; пересаживание – из толуола в метанол. Для измерения активностей таких сополимеров использовали толуольный сцинтиллятор.

Математическую обработку результатов и расчеты констант сополимеризации проводили по Файнману – Россу [8], по Келену – Тюдешу [9] и методом подгонки кривой [10] аналогично работе [1] на персональном компьютере IBM XT/370 фирмы IBM (США) с использованием пакета программ статистического анализа «Statgraphics» версия 2,01 фирмы «Statistical Graphics Corp.» (США).

Сополимеризационные эксперименты для всех исследованных систем выполняли сначала ампульным методом. На основании полученных данных различными способами [8–10] рассчитывали константы сополимеризации.

Как видно из табл. 1, методы линеаризации для системы ВТ – ВП неприменимы. В случае использования метода подгонки кривой по двум параметрам (терминальная модель) рассчитанная кривая также неудовлетворительно описывает экспериментальные точки. Это позволяет предположить, что механизм роста цепей для данной пары не является терминальным.

В табл. 2 представлены данные по определению констант сополимеризации методом БИС. Как видно, найденные значения констант статистически достоверно отличаются от значений, приведенных в табл. 1, что является решающим доводом в пользу неприменимости терминальной модели для описания механизма сополимеризации ВТ – ВП.

Результаты вычислений для предконцевой модели даны в табл. 3. Видно, что как полная, так и редуцированная четырехпараметрическая модель являются значительно более валидными по сравнению с двухпараметрической. Это позволяет использовать предконцевую модель для описания механизма роста цепей сополимера ВТ – ВП. Кроме того, значения констант сополимеризации, найденные по данным метода БИС и полученные методом четырехпараметрической подгонки кривой, удовлетворительно совпадают (табл. 3).

В работе [6] приведены кривые состава сополимеров ВТ – стирол, ВТ – ММА. Однако эти данные нельзя использовать для корректного применения процедуры сплайн-аппроксимации [1], поскольку отсутствуют точки, соответствующие высокому содержанию ВТ в реакционной смеси (мол. доля ВТ $\geq 0,9$).

В табл. 1 сопоставлены значения констант сополимеризации для систем ВТ – стирол, ВТ – ММА, вычисленные исходя из терминальной модели различными способами [8–10] с учетом точек с высоким содержанием ВТ. Применение методов линеаризации в этом случае дает удовлетвори-

Таблица 1

Константы сополимеризации ВТ (M_1) – сомономер, вычисленные различными методами исходя из терминальной модели

Метод определения констант сополимеризации	Сополимеризационная система					
	ВТ – ВП		ВТ – стирол		ВТ – ММА	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Файнемана – Росса	1,689±0,263	0,189±0,026	0,132±0,033	4,528±0,354	0,670±0,010	1,912±0,094
	(0,836)		(0,245)		(0,310)	
Келена – Тюдеша	2,056±0,309	0,158±0,023	0,047±0,010	3,156±0,064	0,831±0,048	2,267±0,098
	(0,762)		(0,916)		(0,277)	
Двухпараметрическая нелинейная регрессия	1,717±0,259	0,250±0,038	0,060±0,010	3,177±0,062	0,748±0,046	2,035±0,118
	(0,858)		(0,922)		(0,381)	

Примечание. В скобках приведены квадраты коэффициентов регрессии R^2 .

Данные по сополимеризации методом БИС
(Система ВТ – ВП – объем реакционной смеси – 10 мл (ДМФА); системы
ВТ – стирол, ВТ – ММА, объем реакционной смеси – 0,2 мл (ДМФА); 333 К.
Концентрация инициатора ДАК $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Выходы сополимеров
 $\leq 8\%$ от теории)

Состав мономерной смеси, г		Удельная активность мономера, взятого в недостатке, распады $N \cdot 10^3/\text{г} \cdot \text{с}$	Активность сополимера, распады $N \cdot 10^3/\text{с}$	Масса выделенного сополимера $m \cdot 10^{-3}$, г	Мольная доля звеньев ВТ в сополимере ($m_1 \cdot 10^{-2}$)	Константа сополимеризации
ВТ	сомономер					
Система ВТ – ВП						
2,04032	0,001087	6,398 \pm 0,418	0,115	34,86	99,9956	10,368
2,03388	0,002170		0,521	61,64	99,9907	9,410
					$\bar{r}_{\text{ВТ}} = 10,119 \pm 0,561$	
0,00107	2,28408	8,535 \pm 0,383	3,886	66,87	99,9205	0,688
0,00214	2,25936		9,554	81,69	99,8300	0,690
0,00323	2,27244		8,938	64,66	99,7762	0,743
					$\bar{r}_{\text{ВП}} = 0,703 \pm 0,013$	
Система ВТ – стирол						
1,90483	0,00763	8,285 \pm 0,040	13,407	26,48	99,6354	0,574
1,93038	0,00391		10,307	35,53	99,6682	0,556
1,89940	0,00312		4,965	24,04	99,7304	0,555
					$\bar{r}_{\text{ВТ}} = 0,560 \pm 0,009$	
0,00946	2,46015	2,885 \pm 0,045	0,422	50,26	99,9678	13,208
0,00535	2,40300		0,247	50,42	99,9812	13,120
0,00333	2,17085		0,089	25,81	99,9879	14,038
					$\bar{r}_{\text{стирол}} = 13,455 \pm 0,507$	
Система ВТ – ММА						
1,89684	0,00749	7,223 \pm 0,347	47,833	41,52	99,4836	0,244
1,87265	0,00270		6,212	14,35	99,4305	0,239
1,87171	0,00103		17,450	59,40	99,6136	0,308
					$\bar{r}_{\text{ВТ}} = 0,280 \pm 0,035$	
0,00884	2,29309	2,885 \pm 0,045	1,325	115,86	99,9805	10,822
0,00466	2,39370		0,639	121,00	99,9805	10,629
0,00365	1,97770		0,375	75,73	99,9807	10,185
					$\bar{r}_{\text{ММА}} = 10,545 \pm 0,372$	

тельные результаты (спрямление возможно). Однако рассчитанные кривые неудовлетворительно описывают экспериментальные точки, что может служить аргументом против терминальной модели.

Видно, что для системы ВТ – ММА существенных различий в значениях констант по сравнению с результатами работы [6] не обнаруживается. Для системы ВТ – стирол, как и ожидалось, существуют статистически достоверные различия в значениях констант сополимеризации, что приводит к значительному изменению параметров идеальной реакционной способности ($Q - e$ схема) для ВТ. Полуэмпирические факторы полярности и сопряжения [11] имеют значения: $e_{\text{ВТ}} = 0,487$ ($e_{\text{ВТ}} = 0,008$ [6]); $Q_{\text{ВТ}} = 0,112$ ($Q_{\text{ВТ}} = 0,35$ [6]). Таким образом, ВТ является сильным электроноакцепторным мономером, что подтверждает вывод работы [12] о преобладании π -акцепторного взаимодействия гетероцикла с двойной связью для винилазолов. При этом уточненные величины констант сополимеризации ухудшают корреляции, обнаруженные в работе [12] между $\lg(1/r_{\text{стирол}})$ и значениями полного заряда на β -атоме винилазола и его π -составляющей, энергией низшей вакантной молекулярной орбитали и порядком двойной связи.

В табл. 2 представлены данные по определению констант сополимеризации для систем ВТ – стирол, ВТ – ММА методом БИС. Видно, что най-

Константы сополимеризации ВТ – сомономер, вычисленные различными способами для предконцевой модели

Сополимеризационная система	Метод определения констант сополимеризации				
	четырёхпараметрическая нелинейная регрессия				
	r_1	r_1'	r_2	r_2'	R^2
ВТ – ВП	6,942±0,423	0,049±0,005	0,354±0,034	0,048±0,006	0,991
ВТ – стирол	0,184±0,012	0,027±0,004	3,002±0,002	4,248±0,327	0,994
ВТ – ММА	0,551±0,034	8,996·10 ¹¹ ± ±1,823·10 ¹¹	2,298±0,242	0,520±0,088	0,766

Сополимеризационная система	Метод определения констант сополимеризации				
	редуцированная четырёхпараметрическая нелинейная регрессия				
	r_1^*	r_1'	r_2^*	r_2'	R^2
ВТ – ВП	10,119±0,561	0,023±0,006	0,703±0,013	0,020±0,008	0,967
ВТ – стирол	0,560±0,009	2,839·10 ¹² ± ±2,415·10 ¹²	13,455±0,507	1,519·10 ¹⁰ ± ±2,633·10 ¹⁰	0
ВТ – ММА	0,280±0,045	0,143±0,916	10,545±0,327	0,055±0,007	0

Примечание. R^2 – квадрат коэффициента регрессии.

* Константы сополимеризации, вычисленные по методу БИС.

денные значения констант статистически достоверно отличаются от значений, данных в табл. 1.

В табл. 3 приведены результаты вычислений для предконцевой модели для систем ВТ – стирол и ВТ – ММА. Видно, что полная четырёхпараметрическая модель является значительно более валидной по сравнению с двухпараметрической. При этом для системы ВТ – ММА наблюдается аномально высокое значение $r_{ВТ}' = 1,839 \cdot 10^{12}$. Величина данного параметра зависит от выбора начальных значений констант сополимеризации и может принимать отрицательные значения, абсолютная величина которых имеет тот же порядок. «Неустойчивость» получаемых значений константы и ее абсурдная величина служат доказательством неприменимости предконцевой модели для описания механизма роста цепей для системы ВТ – ММА. Наличие статистически достоверных различий в значениях констант сополимеризации, полученных различными методами, можно объяснить исходя из предположения о существовании π -комплексов радикалов роста с электроноакцепторным мономером ВТ или же влиянием деградиационного присоединения разноименных радикалов к ВТ [13].

Константы сополимеризации для системы ВТ – стирол, полученные по методу четырёхпараметрической нелинейной регрессии, имеют разумные значения, однако полученная кривая состава не слишком хорошо описывает экспериментальные точки.

Кроме того, редуцированная четырёхпараметрическая модель оказывается неприменимой как для системы ВТ – стирол, так и для системы ВТ – ММА.

Совокупность полученных данных позволяет сделать следующие выводы. Сополимеризационная активность ВТ является аномальной в ряду винилазолов как в плане параметров идеальной реакционной способности, так и в плане механизма роста цепей. Предположение о предконцевом механизме роста цепей для систем ВТ – электронодонорный мономер нуждается в проверке с привлечением данных ЯМР-спектроскопии о распределении диад или триад в сополимерах.

Авторы выражают глубокую благодарность В. А. Кабанову за помощь в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаенко В. В., Некрасов А. В., Смолянинов В. В., Бодун Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 780.
2. Varson C. F. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 2. P. 125.
3. Varson C. A., Fenn D. R. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 11. P. 833.
4. Varson C. A., Fenn D. R. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 11. P. 835.
5. Burfield D. R., Jumangat K. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1988. V. 9. № 2. S. 63.
6. Татарова Л. А., Морозова И. С., Ерможова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрин Н. Ф., Ениколопан Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 14.
7. Burfield D. R., Savariar C. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1982. V. 20. № 6. P. 515.
8. Fineman M., Ross S. D. // J. Polymer. Sci. 1950. V. 5. P. 259.
9. Kelen T., Tudos F. J. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
10. Pittman C. U., D'Arcy Rounsefell Th. // Computers in Polymer Science/Ed by Dekker M. N. Y., 1977. P. 146.
11. Alfrey T., Price C. // J. Polymer Sci. 1947. V. 2. № 1. P. 101.
12. Круглова В. А., Анненков В. В., Раговский Г. В., Шиверновская О. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 233.
13. Bamford C. H., Schofield E. // Polymer. 1981. V. 22. № 9. P. 1227.

Институт иммунологии МЗ СССР

Поступила в редакцию

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

7.12.88

УДК 541.64:539.3

ОПИСАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В РАСТЯНУТЫХ ОБРАЗЦАХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Бронников С. В., Веттегрень В. И., Калбина Н. С.,
Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.

Систематические исследования упругих свойств высокоориентированных полимеров позволили установить эмпирическую зависимость модуля Юнга E от температуры T и времени нагружения τ [1]

$$E = E_0 \left(1 - \frac{kT}{W_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right), \quad (1)$$

где E_0 — значение модуля при $T \rightarrow 0$; k — постоянная Больцмана; W_0 — энергия активации процесса релаксации модуля; $\tau_0 \approx (10^{-12} - 10^{-14})$ с.

В экспериментах по определению модуля Юнга обычно задается деформация ε и определяется возникающее в образце напряжение σ . Поэтому, домножая обе части уравнения (1) на ε , получим

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{kT}{W_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right),$$

где $\sigma_0 = E_0 \varepsilon$.

Цель настоящей работы — экспериментальная проверка данного соотношения для высокоориентированных моноволокон полимеров промышленного производства: ПЭ, ПЭТФ, ПА-6 и Аримид ВМ.

¹ Под временем нагружения понимается величина, обратно пропорциональная скорости деформирования (при определении модуля статическим методом) или частоте возбуждающих колебаний (при определении модуля динамическим или акустическим методом).