

5. Колесникова Н. Н., Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2691.
 6. Пахомов П. М., Шерматов В. А., Корсуков В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 132.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
03.05.89

УДК 541(24+64)

© 1990 г. В. Д. Ермакова, А. Г. Кригер, Л. Н. Конкина,
С. А. Осипов, А. В. Горшков, Э. В. Фрончек, С. Г. Энтелис

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТETРАЗОЛА

Методами гель-проникающей хроматографии и седиментации изучены молекулярно-массовые характеристики образцов поли-2-метил-5-винилтетразола, синтезированных при радикальной гомо- и гетерофазной полимеризации 2-метил-5-винилтетразола. Показано, что в среде ацетона при исходной концентрации мономера до 50 вес.% получается полимер с узким ММР, близким к распределению Шульца.

В литературе имеется немногочисленная информация о молекулярных характеристиках поли-2-метил-5-ванилтетразола (**ПМВТ**) [1], относящегося к мало изученному классу полимеров, интенсивно исследуемому в последнее время. В то же время изучение молекулярных характеристик **ПМВТ** представляет интерес для получения дополнительной информации о механизме полимеризации и выборе оптимальных условий его синтеза.

В настоящей работе методами ГПХ и седиментации исследованы молекулярно-массовые характеристики образцов **ПМВТ**, синтезированных при радикальной гомо- и гетерофазной полимеризации 2-метил-5-ванилтетразола (**МВТ**).

МВТ получали очищали согласно работе [2]. Полимеризацию **МВТ** проводили в растворе хлороформа (гомофазные условия) и в среде ацетона (гетерофазные условия) в запаянных ампулах при остаточном давлении 0,2 Па и в термостатированных сосудах в атмосфере аргона (концентрация мономера 10–70 вес.%, $[ДАК]=0,03$ моль/л, 313 К). **ДАК** очищали перекристаллизацией из этанола. Растворители очищали по методике [3]. Полимеризацию прерывали при глубине Г около 10% или доводили до $G=95\text{--}100\%$. Полимеры выделяли осаждением в изопропиловый спирт при соотношении полимеризат: осадитель = 1 : 10 или упариванием полимеризата в вакууме до постоянного веса при 353 К. Значения характеристической вязкости определяли в ДМФА при 293 К в вискозиметре типа Уббелоде – Рафиковса.

Седиментационный анализ проводили на ультрацентрифуге 3180 (фирмы МОМ) при $298\pm0,1$ К. Среднегидродинамическую молекулярную массу \bar{M}_{s_n} рассчитывали из данных скоростной седиментации при скорости вращения ротора 48 000 об/мин. Седиментограммы обрабатывали на ЭВМ «Aspect» по программе, описанной в работе [4]. ГПХ проводили на жидкостном хроматографе SP-8700 при 298 К. Использовали систему из четырех колонок, заполненных μ -стирогелем с размером пор 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Å. В качестве элюента применяли ДМФА, скорость элюирования 1 мл/мин, объем вводимой пробы 400 мкл, концентрация полимера в растворе 0,5 вес.%; элюат анализировали, используя проточный дифференциальный рефрактометр. Калибровку системы осуществляли с помощью узкодисперсных образцов ПС с интервалом $M=2\cdot10^6\text{--}10^4$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,02\text{--}1,1$ фирмы «Waters», а обсчет хроматограмм – на интеграторе SP-4100.

Установление калибровочного соотношения между элюентным объемом растворителя V_R и ММ полимера $\ln M=f(V_R)$ проводили с помощью универсальной зависимости Бенуа. Универсальная зависимость, построенная по ПС-стандартам, описывается уравнением

$$\ln([\eta]M)=C_1-C_2V_R=29,60-0,53V_R \quad (1)$$

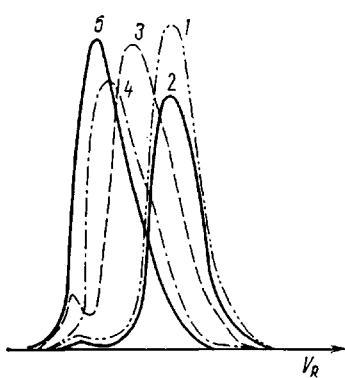


Рис. 1

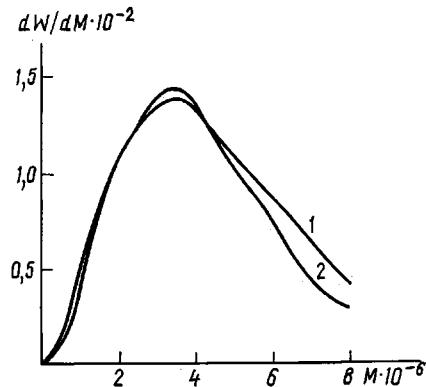


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограммы образцов ПМВТ, полученных в хлороформе при глубине превращения до 10% при [МВТ]=50 (1), 33 (2), 23 (3), 11 (4) и 10 вес.% (5)

Рис. 2. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения ПМВТ, полученного в хлороформе в вакууме при [МВТ]=50 вес.-%. 1 – теоретическая кривая, 2 – экспериментальная

Рис. 3. Хроматограммы образцов ПМВТ, полученных в среде ацетона при [МВТ]=30 (1) и 50 вес.-% (2)

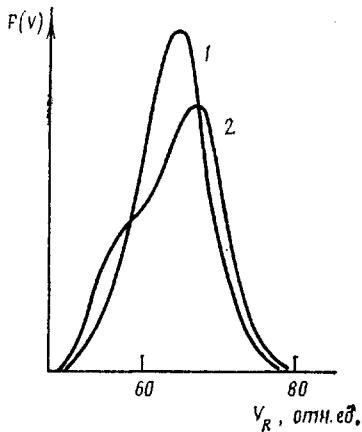


Рис. 3

Используя уравнение (1) и константы K и α в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, полученные по результатам исследования фракций полимера в ДМФА методом светорассеяния в работе [1] ($K=1,05 \times 10^{-5}$, $\alpha=0,71$), вычислили калибровочную зависимость для ПМВТ, имеющую вид

$$\ln M = 22,53 - 0,306 V_R \quad (2)$$

Для подтверждения правомерности применения универсальной зависимости, построенной по ПС-стандартам, проводили сравнение молекулярных характеристик, определенных методом ГПХ и абсолютным методом седиментации.

Молекулярно-массовые характеристики образцов ПМВТ (полимеризации МВТ в хлороформе в вакууме) представлены в табл. 1, а нормированные хроматограммы – на рис. 1. Хорошее совпадение молекулярных характеристик ПМВТ по данным ГПХ и седиментации позволяет считать универсальную калибровочную зависимость по ПС-стандартам в системе ДМФА – μ -стирогель корректной, а значения ММ, полученные методом ГПХ, близкими к абсолютным.

С применением калибровочной зависимости (2) исследованы молекулярные характеристики образцов ПМВТ, синтезированных в различных условиях, что позволило сделать некоторые выводы о механизме полимеризации. Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n для всех образцов ПМВТ при Γ до 10% близко к 1,5 (табл. 1), откуда следует, что рекомбинация является доминирующим механизмом обрыва цепи. На рис. 2 приведены экспериментальная и теоретическая кривые ММР образцов ПМВТ, полученного в хлороформе. Теоретическая кривая ММР рассчитана в предположении, что ММР ПМВТ соответствует распределению Шульца, для которого $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,5$ [5]. Как

Таблица 1

Молекулярные характеристики образцов ПМВТ, полученных в хлороформе (глубина превращения до 10%)

[МВТ], вес. %	[η] · 10, м³/кг	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_{Sn} \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
		ГПХ			седиментация			
11,0	0,84	409,9	276,6	1,49	360,2	350,1	—	—
13,0	1,02	510,1	349,4	1,46	520,1	490,0	353,2	1,47
23,0	1,60	1088,0	679,4	1,60	1000,0	980,0	—	—
33,0	2,20	1600,1	1142,2	1,40	1680,0	1430,0	1190,0	1,41
50,0	2,90	2600,0	1770,0	1,47	2400,0	2250,0	—	—

Таблица 2

Молекулярные характеристики образцов ПМВТ, полученных при глубокой степени превращения

Растворитель	[МВТ], вес. %	[η] · 10, м³/кг	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Метод выделения
Хлороформ	10,0	0,18	59,6	29,8	2,0	Осаждение
	10,0	0,14	40,2	16,7	2,4	Упаривание
	30,0	0,46	194,0	92,4	2,1	Осаждение
	30,0	0,42	165,1	71,7	2,3	Упаривание
	50,0	1,29	865,0	432,1	2,0	Осаждение
	50,0	1,12	659,4	286,1	2,3	Упаривание
Ацетон	30,0	0,76	458,0	256,0	1,8	Упаривание
	50,0	0,87	535,0	196,0	2,7	»

видно из рис. 2, некоторые расхождения наблюдаются лишь в высокомолекулярной области, что можно объяснить понижением разрешающей способности колонок в этой области. Значения ММ пропорциональны исходной концентрации мономера (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в интервале изученных концентраций порядок по мономеру близок к единице и процесс полимеризации МВТ в хлороформе описывается классическим уравнением радикальной полимеризации без аномалий.

При проведении полимеризации в хлороформе в атмосфере аргона и увеличении конверсии МВТ до 95–100% (табл. 2) отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n возрастает до 2,0 и 2,2–2,4 для образцов, высажденных в изопропиловый спирт и полученных упариванием реакционной массы соответственно. Наблюдаемое в этом случае понижение ММ и расширение ММР обусловлено, возможно, присутствием следов кислорода, сильно уменьшающего начальное значение скорости полимеризации и ограничивающего реакцию медленным образованием низкомолекулярного полимера во время индукционного периода, а также при постоянстве кинетических констант уменьшением концентрации МВТ при глубоких степенях конверсии.

Типичные хроматограммы образцов ПМВТ, полученных методом гетерофазной полимеризации в среде ацетона в вакууме при Г=95–100%, представлены на рис. 3, а ММ – в табл. 2. Как видно из приведенных данных, при увеличении концентрации мономера от 30 до 50% наблюдается уширение ММР образующегося полимера.

Важным практическим выводом из изложенного выше является установление факта образования в среде ацетона при исходной концентрации МВТ до 50 вес. % полимеров с узким ММР, близким к распределению Шульца и характерным для ПМВТ, полученного методом гомофазной полимеризации в хлороформе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычкова Т. И., Изюмников А. Л., Работнова Е. Н., Цайлингольд В. Л., Ермакова В. Д., Кригер А. Г., Фрончек Э. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 456.
2. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. Ф., Морозов В. А., Королов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
3. Общий практикум по органической химии/Под ред. Коста А. Н. М., 1965. С. 627.
4. Дубровин В. И., Брянцев Б. И., Панов В. П. // Хим.-фармацевт. журн. 1985. № 3. С. 171.
5. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М., 1965. С. 41.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
06.05.89

УДК 541.64:547.538.141

© 1990 г. Н. И. Пакуро, Е. Д. Рогожкина, Д. К. Поляков

ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ НА ТОЛУОЛ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИATORОВ

Методом УФ-спектроскопии показано, что при выдерживании раствора полистириллития в толуоле в течение длительного времени исчезает полоса поглощения «живого» полимера ($\lambda_{\text{макс}}=334$ нм) и появляется новая полоса с максимумом при 296 нм, относящаяся, вероятно, к бензиллитию. Добавление новой порции стирола приводит к возобновлению полимеризации и появлению полосы 334 нм. Сделан вывод о том, что при полимеризации стирола под действием литийорганических инициаторов в толуоле протекает медленная реакция передачи цепи на растворитель. Согласно сделанной оценке, отношение скорости передачи цепи к скорости роста составляет величину менее 10^{-5} .

Известно, что передача цепи на толуол при полимеризации стирола под действием натрийорганических соединений протекает со значительной скоростью [1, 2]. Однако нет единого мнения по вопросу о том, идет ли такая реакция при использовании в качестве инициатора литийорганических соединений. Наблюдаемое небольшое уширение ММР по ходу полимеризации стирола под действием *n*-бутиллития (*n*-BuLi) объяснено в работе [3] очень медленным протеканием передачи цепи на толуол, в то время как в работе [4] доказывается, что имеет место передача цепи на мономер. При наличии стадии передачи цепи на толуол, если даже эта реакция очень медленная, выдерживание «живого» полистириллития (PCLi) в толуоле в течение длительного времени должно привести к уменьшению числа стирильных активных центров и появлению в растворе бензиллития или толиллития. Для изучения этого явления нами было исследовано изменение УФ-спектров растворов «живого» PCLi в толуоле по мере их выдерживания при комнатной температуре в течение нескольких недель.

УФ-спектры снимали в цельнопаянных кварцевых кюветах в условиях вакуума. Синтез PCLi проводили путем полимеризации стирола под действием *втор*-BuLi. Очистка веществ и методика измерения УФ-спектров описаны в работе [5]. ММ и ММР определяли методом ГПХ на приборе фирмы «Уотерс».

Как видно из рис. 1, уже через 3 сут уменьшается на 30% полоса поглощения PCLi 334 нм и появляется новая полоса в области 300 нм, а через месяц полоса поглощения 334 нм исчезает полностью и остается полоса 296 нм. Эта же полоса наблюдается в УФ-спектрах растворов *втор*-BuLi в толуоле при выдерживании при комнатной температуре в течение длительного времени (рис. 2). По данным работ [6, 7], полоса в этой области относится к поглощению бензиллития. Об этом же свидетельствует тот