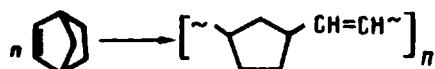


© 1990 г. З. Г. Шамаева, В. Г. Козлов, И. Т. Фархиева,
Х. К. Гаделева, А. В. Карасева, Ю. Б. Монаков,
К. Л. Маковецкий

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИНОРБОРНЕНА

Исследованы молекулярные и гидродинамические характеристики полинорборнена, синтезированного в присутствии каталитической системы WCl_6 — фенилацетилен. Определены константы в уравнениях, связывающих характеристическую вязкость, коэффициенты седиментации с ММ полинорборнена в различных растворителях. Рассчитаны параметры гибкости макромолекул полинорборнена.

При полимеризации норборнена (бицикло-[2,2,1]-гептена-2) под влиянием катализаторов метатезиса образуются полимеры, содержащие чередующиеся 1,3-циклопентадиильные и виниленовые группы *цис*- и *транс*-конфигурации



Полимеризации норборнена с раскрытием цикла посвящено большое число исследований [1], поскольку этот мономер является удобным модельным объектом для изучения стереохимии метатезиса циклоолефинов. Особый интерес представляет высокомолекулярный аморфный полинорборнен (ПНБ), наполненные вулканизаты которого обладают высокими звуко- и виброгасящими свойствами [2]. Несмотря на значительное число публикаций по ПНБ, данные о гидродинамических и молекулярных параметрах этого технически важного полимерного материала до сих пор не приводились.

Цель настоящей работы — определение молекулярных и гидродинамических характеристик ПНБ и констант уравнений, связывающих эти параметры.

ПНБ синтезировали полимеризацией норборнена под влиянием каталитической системы WCl_6 — фенилацетилен, описанной в работе [3]. Процесс проводили в толуоле при 298 ± 1 К при соотношении компонентов катализатора 1 : 1 и мономер : $WCl_6 = 2000 : 1$. Микроструктуру ПНБ определяли методом ИК-спектроскопии. Спектры пленок полимера, отлитых из бензольных растворов, снимали на спектрофотометре UR-20.

Длину звена λ рассчитывали из экваториально-экваториальной конфигурации. Проекции длины звена для *цис*- и *транс*-структур различаются незначительно ($\lambda = 5,23$ Å для 1,4-*транс*- и 5,91 Å для 1,4-*цис*-звеньев). Исходя из этого, для ПНБ, содержащего 40% 1,4-*транс*-звеньев, величина λ равна 5,66 Å.

Фракционирование ПНБ проводили методом дробного осаждения при $298 \pm 0,5$ К в инертной атмосфере [4]. В качестве растворителя использовали толуол. Для осаждения полимеров опробовали следующие спирты — этиловый, изобутиловый, бутиловый, гептиловый, а также их смеси с толуолом и гексаном. Наиболее приемлемым осадителем оказалась смесь этанол — толуол в соотношении 3 : 2. Образцы дважды пересаждали из толуольного раствора в этиловый спирт, содержащий 1% стабилизатора (ионола). Суммарный выход фракций составлял 95,6% от исходной навески полимера.

Вязкость разбавленных растворов ПНБ измеряли в вискозиметре Уббелоде при $298 \pm 0,1$ К. Характеристическую вязкость $[\eta]$ находили двойной экстраполяцией η_{sp}/c и $\ln \eta_{sp}/c$ к нулевой концентрации. ММ и вторые вириальные коэффициенты A_2 определяли методом светорассеяния

Характеристики фракций ПНБ

Фракция, №	Весовая доля	[η], дж/г			$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	S_0 , ед. Сведенбер- га	$A_2 \cdot 10^4$, см ³ . моль р ²	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$, Å	α
		хлоро- форм	толу- ол	ТГФ					
1	0,1332	12,3	11,0	10,0	1,43	3,3	7,0	816	2,17
2	0,1371	11,3	10,6	10,0	1,38	3,3	6,4	784	1,89
3	0,1410	10,4	10,2	9,9	1,33	3,2	7,5	753	2,08
4	0,1113	10,0	9,4	8,8	1,11	2,9	8,3	670	2,08
5	0,1017	9,6	8,8	8,4	1,00	2,8	7,9	652	1,96
6	0,1035	9,2	8,2	8,0	0,90	2,7	7,5	635	2,13
7	0,0520	7,8	6,8	6,2	0,88	2,5	9,2	596	2,02
8	0,0679	6,7	5,4	4,3	0,69	2,4	9,5	522	2,00
9	0,0447	5,5	4,7	4,5	0,62	2,3	8,2	465	1,93
10	0,0297	4,5	3,7	4,0	0,59	2,0	7,6	442	1,79
11	0,0562	4,0	3,5	3,4	0,55	1,9	8,3	414	1,82
12	0,0826	3,5	3,0	2,7	0,53	1,7	9,0	386	1,69
Нефракциониро- ванный образец	8,6	8,0	7,5	7,5	1,32	3,2	5,6	622	2,1

по методике [4]. Измерения проводили на приборе фирмы «Fica» при $298 \pm 0,1$ К и концентрациях растворов ПНБ в хлороформе (0,05—0,15) г/100 мл. Растворы полимеров для светорассеяния очищали фильтрованием через систему фильтров с пористостью 3 и 4. Инкремент показателя преломления растворов dn/dc определяли на рефрактометре Пульфриха, снабженном дифференциальной кюветой. Значение dn/dc , найденное для растворов ПНБ в хлороформе, составляет 0,108. Интенсивность рассеяния измеряли при естественном свете ($\lambda = 546$ нм), в качестве эталона использовали бензол. Седиментационные измерения проводили на аналитической центрифуге МОМ-3180 в ТГФ при скорости вращения ротора 50 000 об/мин, параметр ($1 - v_p$) для ПНБ в ТГФ равен 0,64. Константы седиментации S_0 определяли согласно работе [5] графическим экстраполированием величины $1/S_c$ на бесконечное разбавление.

Все используемые растворители очищали по методикам, приведенным в работе [6].

В результате фракционирования были получены 12 фракций, которые были однородны по микроструктуре и содержали 38—40%, 1,4-транс-зеньев. Молекулярные и гидродинамические характеристики полученных фракций представлены в таблице. Сравнение $[\eta]$ в различных растворителях показывает, что максимальная вязкость при равных ММ наблюдается в хлороформе, а минимальная в ТГФ. Это свидетельствует о том, что для ПНБ наиболее хорошим растворителем в термодинамическом отношении является хлороформ. Подтверждением этого служат сравнительно высокие значения второго вириального коэффициента (таблица).

На основании логарифмических зависимостей $[\eta]$ от ММ (рис. 1) были рассчитаны параметры в уравнении Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^\alpha \quad (1)$$

Получены значения параметров K_η и α для ПНБ в различных растворителях.

Растворитель	Хлороформ	Толуол	ТГФ
$K_\eta \cdot 10^5$	6,47	6,27	8,39
α	0,85	0,84	0,82

Из приведенных данных следует, что константа α во всех растворителях несколько превышает 0,8. Как известно [4], наличие объемных эффектов приводит к тому, что величина α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для хороших растворителей обычно находится в интервале

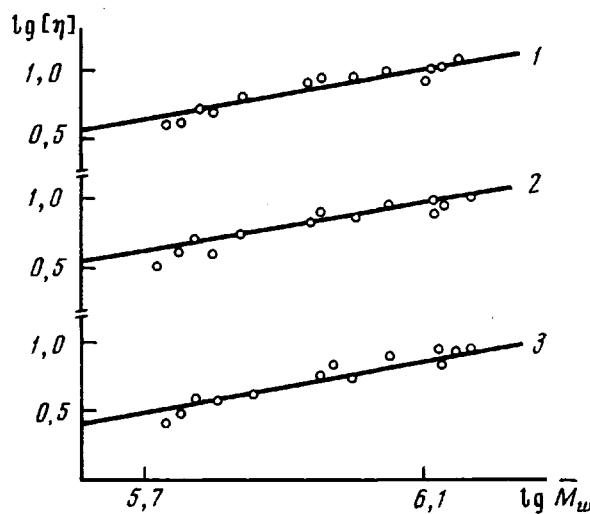


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для ПНБ в хлорофор-
ме (1), в толуоле (2) и в ТГФ (3) при 298 К

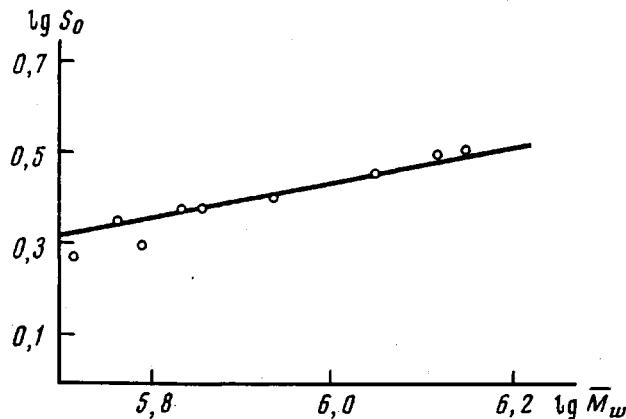


Рис. 2. Зависимость $\lg S_0$ от $\lg \bar{M}_w$ для ПНБ в ТГФ при
298 К

0,6—0,8. По-видимому, более высокие значения a в изученных растворителях можно связать с незначительной протекаемостью клубка этими растворителями [4].

Коэффициенты седиментации, определенные для различных фракций ПНБ, приведены в таблице. По зависимости константы седиментации от ММ (рис. 2) рассчитаны константы в уравнении, связывающем эти характеристики [4]

$$S_0 = KM^{1-b}, \quad (2)$$

где $K = 1,12 \cdot 10^{-2}$; $1 - b = 0,40$.

Величины a и b в уравнениях (1) и (2) отвечают соблюдению гидродинамического инварианта, согласно которому $3b = a + 1$. Это свидетельствует о гауссовом распределении плотности клубка макромолекул ПНБ.

Размеры макромолекул ПНБ (среднеквадратичные радиусы инерции) в реальных условиях определяли по формуле [5]

$$[R^2]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt[3]{\frac{[\eta] M}{\Phi}},$$

где $\Phi = 2,2 \cdot 10^{21}$. Полученные результаты для различных фракций ПНБ представлены в таблице.

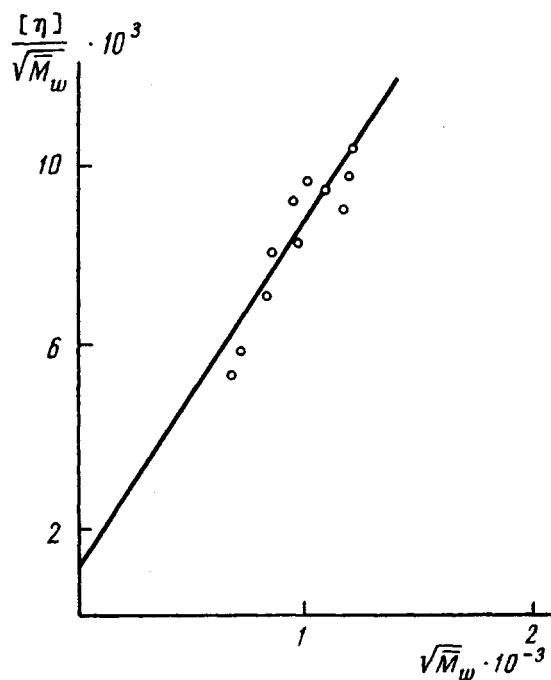


Рис. 3. Зависимость $[\eta]/\sqrt{M_w}$ от $\sqrt{M_w}$ для фракций ПНБ в хлороформе при 298 К

Параметры невозмущенных размеров макромолекул находили согласно формуле

$$[R_\theta^2]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{\frac{K_\theta^{1/2} \cdot M}{\Phi^{1/2}}} ,$$

где K_θ — отрезок на оси ординат, отсекаемый прямой зависимости $[\eta]/\sqrt{M}$ от \sqrt{M} (рис. 3).

Исходя из значений среднеквадратичных радиусов инерции ПНБ в реальных и в θ -условиях, получены параметры набухания α

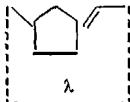
$$\alpha = [R^2]^{1/2}/[R_\theta^2]^{1/2}$$

Приведенные в таблице значения параметров набухания для всех фракций ПНБ практически не изменяются с ростом ММ.

Для расчета значения сегмента Куна A использовано уравнение [5]

$$A = \frac{M_0 (K_\theta/\Phi)^{1/2}}{\lambda} ,$$

где M_0 — ММ молекулярного звена, λ — проекция длины молекулярного звена на направление макромолекулярной цепи.



Длина сегмента Куна составляет 9,88 Å, следовательно, ему соответствует длина двух мономерных звеньев. Значения величин сегмента Куна и второго вириального коэффициента показывают, что ПНБ относится к гибкоцепным полимерам.

Полученные выше уравнения справедливы в интервале $M = (0,53 - 1,43) \cdot 10^6$ при 298 К, доверительный интервал 0,98.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K. J.* Olefin Metathesis. L.; N. Y., 1983. 249 p.
2. *Ohm R. F., Vial T. M.* // *J. Elastom. and Plast.* 1978. V. 10. № 2. P. 150.
3. *Маковецкий К. Л., Редькина Л. И., Орешкин И. А.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. № 8. С. 1928.
4. *Рафиков С. Р., Будтоев В. П., Монахов Ю. Б.* Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 327 с.
5. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 554 с.
6. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители / Под ред. Варшавского Я. М. М., 1958. 518 с.

Институт химии БНЦ УрО
АН СССР

Поступила в редакцию
07.05.90

УДК 541.64 : 543.422.25

© 1990 г. А. Х. Булав, И. Я. Слоним

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЯМР ОЛИГОЭФИРА НА ОСНОВЕ ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА, ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

Методом ЯМР ^1H и ^{13}C показано, что при получении олигоэфира путем поликонденсации адипиновой кислоты и фталевого ангидрида с диэтиленгликolem и trimетилолпропаном три гидроксильные группы последнего являются независимыми реакционными центрами. Определено содержание всех десяти возможных фрагментов — остатков trimетилолпропана, различающихся числом свободных и ацилированных гидроксильных групп, и показано, что их распределение описывается статистикой Бернулли. Рассчитан состав и ММ олигоэфира. Реакционная способность ароматического ангидрида при взаимодействии с trimетилолпропаном выше, чем алифатической кислоты, а при взаимодействии с диэтиленгликолем — ниже.

Состав и строение продуктов реакции поликонденсации в значительной степени определяются взаимным влиянием реакционных центров в молекуле мономера, которые могут быть как независимыми [1], так и зависимыми [2—4]. Для определения относительной реакционной способности функциональных групп необходимы данные о составе и строении реакционных смесей. В настоящей работе для оценки распределения по функциональным группам в олигоэфире на основе алифатической и ароматической кислот, би- и трифункциональных спиртов использовали метод ЯМР-спектроскопии ^1H и ^{13}C , который ранее успешно применяли при исследовании полиэфиров [1, 5, 6].

Объекты исследования — олигоэфиры (ОЭ) на основе trimетилолпропана (ТМП) и адипиновой кислоты (АК); на основе ТМП и фталевого ангидрида (ФТА); на основе ТМП, АК, ФТА, диэтиленгликоля (ДЭГ).

Спектры ЯМР ^1H (200 МГц) и ^{13}C (50,32 МГц) регистрировали на спектрометре СХР-200 фирмы «Брукнер» (ФРГ) в растворах в CDCl_3 . Углеродные спектры снимали в двух режимах — с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами и в режиме внerezонансной развязки. При расчетах по углеродным спектрам использовали площади сигналов только однотипных групп, что практически исключало ошибки, обусловленные различием времен релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [7]. Отнесение сигналов выполнено путем анализа спектров (хим. сдвигов, мультиплетности и соотношения интенсивностей сигналов) и с помощью литературных данных [1, 5, 8, 9].