

© 1991 г. В. Н. Кижняев, Г. Т. Суханов, А. И. Смирнов

ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНЫХ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП  
НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МЕТИЛИРОВАННОГО ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

Изучено поведение поли-N-метил-5-винилтетразола, синтезированного реакцией полимераналогичного превращения, в растворах растворителей с различной полярностью. Установлена зависимость растворимости, теплот растворения, характеристических вязкостей полимеров от количества остаточных ионогенных N—H-кислотных групп. Найдены невозмущенные размеры макромолекулярного клубка в хлороформе, который является θ-растворителем для полимера. Калориметрическими исследованиями установлено, что растворение полимера в донорном растворителе ДМФА сопровождается значительным экзоэффектом, причем, величина теплового эффекта изменяется симбатно содержанию остаточных ионогенных групп N—H. Сделан вывод о сильном специфическом взаимодействии полимера с растворителем.

Свойства растворов незамещенного поли-5-винилтетразола (ПВТ), являющегося поликислотной, и неионизирующегося поли-2-метил-5-винилтетразола, полученного полимеризацией соответствующего мономера, описаны в литературе [1, 2]. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния остаточных ионогенных N—H-кислотных групп на гидродинамические свойства поли-N-метил-5-винилтетразола (МПВТ), синтезированного реакцией метилирования незамещенного ПВТ.

Метилирование ПВТ (фракции с  $M=(3,5-22) \cdot 10^4$ ) осуществляли диметилсульфатом в ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$  в токе азота при 40–70° в течение 20–24 ч, после чего реакционную смесь обрабатывали разбавленным раствором HCl. Выпавший полимер переосаждали из ДМФА, а затем из хлороформа в изопропиловый спирт. Содержание непрореагировавших N—H-кислотных групп в МПВТ определяли неводным титрованием в ДМФА раствором гидроксида тетраэтиламмония. ММ полимера рассчитывали с учетом степени метилирования. Изомерный состав МПВТ определяли методом ПМР-спектроскопии [3] с использованием прибора «Bruker WP-200» в  $DMCO-d_6$  с внутренним стандартом ГМДС. Теплоты растворения МПВТ измеряли с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1-А. Вязкости растворов полимеров определяли на вискозиметре Уббелоде при 20°. Значения параметров  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка – Куна – Хаувинка – Сакурады находили из линейной зависимости  $lg [\eta] \sim f(lg M)$  по семи экспериментальным точкам.

Введение гидрофобного метильного радикала в мономерные звенья ПВТ улучшает растворимость полимера: если исходный полимер растворим только в высокополярных органических растворителях (ДМСО, ДМФА), то его метилированный продукт, содержащий остаточные непрореагировавшие N—H-группы в количестве <6 мол. %, растворим также в хлорированных углеводородах. Для растворов МПВТ в хлороформе характерна линейная зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора, т. е. полиэлектролитный эффект отсутствует. Однако из рис. 1 видно, что с увеличением содержания остаточных ионогенных N—H-групп в МПВТ характеристическая вязкость  $[\eta]$  полимеров в хлороформе падает, что типично для растворов полиэлектролитов в неполярных растворителях и объясняется внутримолекулярным взаимодействием ионогенных групп, приводящим к компактизации макромолекул полимера [4].

Для МПВТ, в котором отсутствуют ионогенные звенья, в интервале  $M=(4-25) \cdot 10^4$  в хлороформе уравнение Марка – Куна – Хаувинка – Сакурады имеет вид

$$[\eta] = 1,10 \cdot 10^{-3} M^{0.5}$$

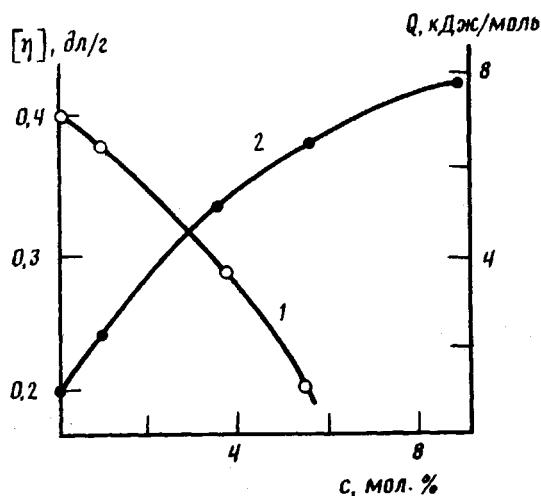


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов МПВТ ( $M_w=7 \cdot 10^4$ ) в хлороформе (1) и теплоты растворения МПВТ  $Q$  в ДМФА (2) от содержания в полимере остаточных непрореагировавших ионогенных звеньев

Значение  $\alpha=0,5$  указывает, что хлороформ для МПВТ является  $\theta$ -растворителем, что позволило определить невозмущенные размеры макромолекулярного клубка. Экстраполяцией величины  $[\eta]/M_w^{1/2}$  к  $M_w^{1/2}=0$ , согласно уравнения Штокмайера – Фиксмана

$$[\eta]/M_w^{1/2} = K_6 + 0,51\Phi B M_w^{1/2} \quad [5],$$

найдены невозмущенные размеры полимерного клубка  $K_6=1,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $(\bar{h}^2/M)^{1/2}=0,74 \text{ \AA}$ . Длина статистического сегмента  $A=22 \text{ \AA}$ , число мономерных звеньев в статистическом сегменте  $S=9,6$ , параметр заторможенного внутреннего вращения цепи для МПВТ  $\sigma=(\bar{h}_6^2/\bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}$  равен 2,6. Найденные характеристики, являющиеся мерой термодинамической гибкости макромолекулярных цепей, свидетельствуют о том, что МПВТ приближается к гибкоцепным полимерам. Однако сравнение с поли-2-метил-5-винилтетразолом, полученным радикальной полимеризацией соответствующего мономера ( $A=17 \text{ \AA}$ ,  $\sigma=2,30$  [2]), указывает на существенное увеличение жесткости цепей полимера, синтезированного методом полимераналогичного превращения. Объяснением этого факта служит различие структур полимеров, полученных различными способами. В отличие от полимера, полученного полимеризацией, в котором метильные заместители в гетерокольце находятся строго во втором положении, МПВТ, синтезированный модификацией ПВТ, содержит звенья и второго изомера с расположением метильной группы в первом положении гетерокольца, а содержание N-изомера, по данным ПМР-спектроскопии, достигало 30 мол. %. Согласно данным работы [6], 1-метилтетразольные структуры более склонны к ассоциации, чем 2-метилтетразольные. Это может являться причиной повышения жесткости цепи в модифицированном полимере.

В отличие от хлороформа ДМФА является термодинамически хорошим растворителем для МПВТ

$$[\eta]=1,20 \cdot 10^{-3} M^{0.67},$$

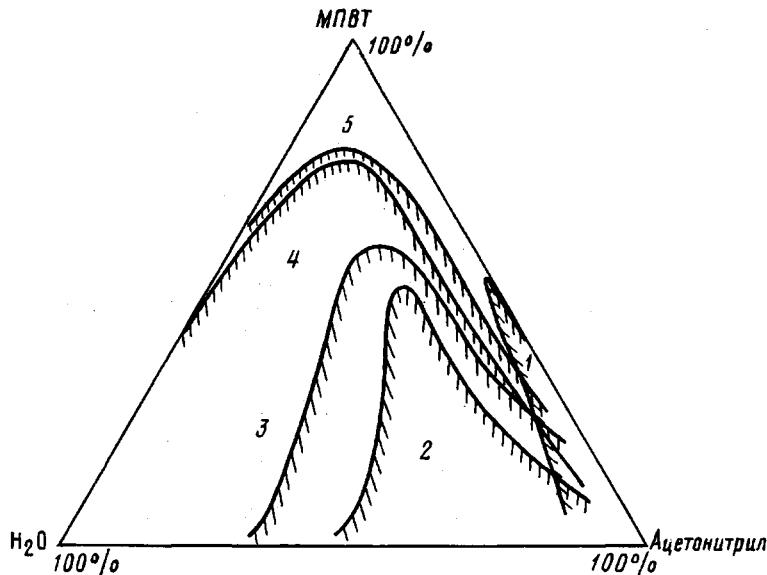


Рис. 2. Тройные фазовые диаграммы для МПВТ ( $M_w=7 \cdot 10^4$ ) в смеси вода – ацетонитрил. Содержание ионогенных звеньев в полимере 0 (1); 0,97 (2); 2,5 (3); 8,9 (4) и 100 мол.% (5). Штрихами отмечена область существования однофазной системы

поэтому макромолекулы полимера в ДМФА находятся в более развернутой конформации и значения  $[\eta]$  МПВТ, не содержащего ионогенных групп, выше, чем у соответствующих образцов в хлороформе. Коэффициент набухания полимерных клубков  $\alpha = [\eta]_{\text{ДМФА}}^{1/4} / [\eta]_{\epsilon}^{1/4}$  для исследуемых ММ полимеров лежит в пределах 2–2,1. Причина сильного набухания макромолекул МПВТ в ДМФА связана со специфическим взаимодействием полимера с растворителем. Об этом свидетельствуют данные калориметрических исследований. Процесс растворения МПВТ в донорном растворителе (ДМФА) сопровождается значительным экзоэффектом: теплота растворения  $Q$  равна 1 кДж/моль и соизмерима с таковыми значениями для поливинилазолов с меньшим содержанием азота в гетероцикле. Наличие остаточных групп N–H в МПВТ приводит к возрастанию теплового эффекта растворения, причем величина  $Q$  изменяется симбатно содержанию кислотных групп (рис. 1). Следовательно, для образцов МПВТ, содержащих незамещенные тетразольные циклы, основной вклад в специфическое взаимодействие с растворителем вносит образование водородных связей за счет кислого протона незамещенного гетерокольца и неподеленной электронной пары атома азота молекулы ДМФА. В этом проявляется отличие данного полимера от поли-N-винилазолов, для которых взаимодействие с растворителем осуществляется по основным атомам азота, либо в целом ароматической системы гетерокольца [7, 8].

В отличие от растворов в хлороформе, в ДМФА полизлектролитный эффект проявляется уже у образцов МПВТ, содержащих <1 мол.% непрореагировавших мономерных звеньев, что проявляется в нелинейном возрастании приведенной вязкости с уменьшением концентрации раствора, увеличением pH среды и в резком падении  $[\eta]$  при добавлении низкомолекулярного электролита (NaBr). Полизлектролитный эффект отсутствует только у образцов МПВТ, не содержащих незамещенные гетероциклы.

Присутствие в МПВТ ионогенных групп придает полимеру гидрофильные свойства, что проявляется в его способности растворяться как и

ПВТ, в водно-ацетонитрильных смесях. Из тройных фазовых диаграмм (рис. 2) МПВТ – вода – ацетонитрил видно, что увеличение содержания N–H-групп в конечном продукте сопровождается расширением области существования однофазной системы. Если МПВТ, не содержащий N–H-группы, растворим в ацетонитриле с небольшой примесью воды, то МПВТ, содержащий 8,9 мол.% ионогенных звеньев, по способности растворяться в данной системе незначительно уступает исходному ПВТ.

Приведенные выше факты свидетельствуют о существенном влиянии степени превращения реакции модификации полимера на свойства конечного продукта и показывают возможность подбора растворителей и пластификаторов для МПВТ посредством изменения гидрофильно-гидрофобного баланса в полимерной цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Анненков В. В., Верещагин Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.
2. 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.
3. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В., Протасова Л. Е., Верещагин Л. И., Гареев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 765.
4. Masanori Hara, Jhi-Li Wu, Lee A. H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2214.
5. Эскин В. Е., Мазарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Г. Д. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2219.
6. Асатрян Г. Г., Карапетян З. А., Асратян Т. В., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 537.
7. Тагер А. А., Сафонов А. П., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Тагарова Л. А., Кашик Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
8. Сафонов А. П., Тагер А. А., Войт В. В., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Тагарова Л. А., Шаглаева Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2360.

Иркутский государственный университет

Поступила в редакцию  
26.12.90

УДК 541(49+64) : 539.199

© 1991 г. Л. Я. Танцюра, В. М. Комко

#### ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КАРБАЗОЛИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Исследовано влияние режимов высушивания пленок, приготовленных из толуольного раствора поли-N-эпоксипропилкарбазола, сенсибилизированного 2,4,7,9-тетранитро-9-флуореноном, на образование донорно-акцепторных комплексов между карбазольными ядрами и молекулами сенсибилизатора. Многократное чередование высушивания с выдержкой пленок в парах толуола приводит к увеличению концентрации комплексов, что связывается с увеличением молекулярной подвижности пленок.

Полимеры, содержащие в боковых привесках карбазольные кольца, применяются при изготовлении реверсивных регистрирующих сред в электрографии и голограммии [1,2]. Среди карбазолилсодержащих полимеров (КП) одним из наиболее известных является поли-N-эпоксипропил-