

УДК 678.01:53+678.71

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ И СТРУКТУРА ЦЕПИ  
ПОЛИДИФЕНИЛМЕТИЛЕНА

*Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин,  
В. В. Коршак С. А. Павлова,*

В ранних исследованиях реакции полирекомбинации [1, 2] отмечалась относительно низкая вязкость растворов полидифенилметилена, несмотря на большие молекулярные веса (до 1 млн), что нашло свое отражение в сравнительно малой величине показателя степени в уравнении Марка — Хаувинка, основанном на работах Штаудингера [3] и примененном к нефракционированному полидифенилметилену [1, 2]:

$$[\eta] = 2,18 \cdot 10^{-3} M^{0,328}. \quad (1)$$

Повышенный против теоретического расход перекиси трет.бутила на образование полидифенилметилена и некоторых других полимеров обусловлен метилированием растущих полимерных цепей [4]. Метильные группы могут служить точками разветвления при дальнейшей реакции с перекисью.

Для определения фракционного состава полимера и получения дополнительных данных о строении его цепи, на основании вязкостных характеристик было предпринято фракционирование полидифенилметилена.

Экспериментальная часть

Получение полимеров описано ранее [1, 2]. Фракционирование полидифенилметилена проводили методом фракционного осаждения добавлением осадителя [5]. Навеску полимера (15 г) растворяли в двух литрах бензола и к полученному раствору медленно при перемешивании добавляли осадитель (метанол) до появления исчезающей мути. Смесь при постоянной температуре оставляли на ночь. Прозрачный раствор декантировали, а маслянистый осадок полимера (полимер неограниченно смешивается с бензолом) растворяли в небольшом количестве (10—20 мл) бензола и высаживали метанолом. Полученный осадок полимера в виде хлопьев отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянного веса. Маточник после переосаждения полимера упаривали досуха и определяли потери фракций. Последняя (низкомолекулярная) фракция была выделена упариванием раствора и переосаждением. Для каждой фракции определяли характеристическую вязкость бензольного раствора при 20° и молекулярный вес методом светорассеяния в бензоле. Рассеяние света определяли на визуальном нефелометре под углом 90°; инкремент показателя преломления в бензоле составлял 0,15 см<sup>3</sup>/г. Последнюю, низкомолекулярную фракцию определяли на эбулиометре.

Фракционирование полибензилиденбензоата проводили аналогичным путем, но, ввиду большей растворимости этого полимера, наряду с добавлением осадителя использовали испарение растворителя [5], а после появления мути раствор подогрели до ее исчезновения, после чего охлаждали и термостатировали [5].

Результаты и их обсуждение

В результате фракционирования полидифенилметилена были получены интегральная и дифференциальная кривые распределения полимера, приведенные на рис. 1 (см. также таблицу). Характерно, что максимум на дифференциальной кривой распределения сдвинут в область низких молеку-

лярных весов. Распределение по молекулярным весам полибензилиденбензоата близко к распределению полидифенилметилена, однако в этом случае образуется значительное количество не растворимого в бензоле полимера.

На основании дифференциальной кривой распределения и данных таблицы следует сделать вывод о значительной полидисперсности полимеров.

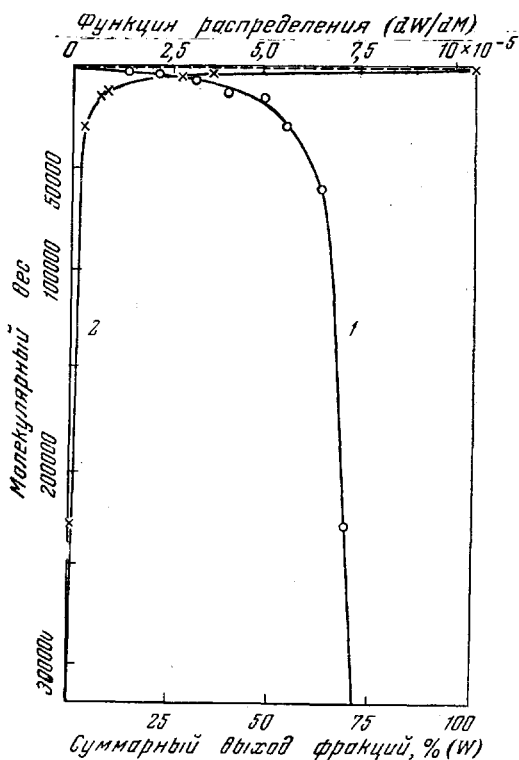


Рис. 1. Распределение полидифенилметилена по молекулярному весу (до молекулярного веса 320 000):

1 — интегральная кривая; 2 — дифференциальная кривая

Эта полидисперсность обычно выражается отношением средневесового молекулярного веса к среднечисловому:  $M_w / M_n$ . В образце полидифенилметилена перед фракционированием были определены средневесовой молекулярный вес — методом светорассеяния (667 000)

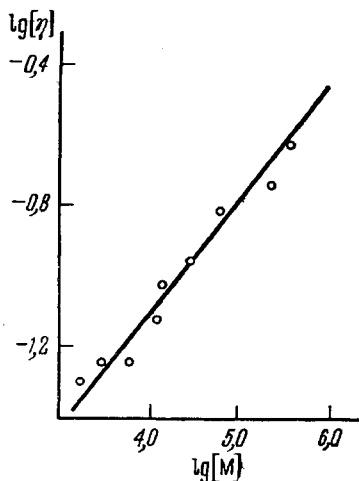


Рис. 2. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для бензольных растворов полидифенилметилена при 20°.

и среднечисловой — методом эбулиоскопии (15 300), в результате чего коэффициент полидисперсности  $M_w / M_n$  оказался равным 43. (Расчет средневесового и среднечислового молекулярных весов по дифференциальной кривой распределения дал результаты того же порядка.)

Аналогичные величины полидисперсности были получены Муром [5, 7] при сравнении полиэтиленов высокого и низкого давления. Полиэтилен высокого давления обладал очень широким молекулярно-весовым распределением (наряду с разветвленностью цепей полимера), и отношение средневесового молекулярного веса к среднечисловому для различных образцов колебалось от 14 до 71, тогда как для образца полиэтилена низкого давления это отношение равнялось 2,5.

Таким образом, среднечисловой молекулярный вес исследованных полимеров, полученных методом полирекомбинации, отражая большую полидисперсность, сильно отличается от средневесового. Поэтому о наличии в продуктах полирекомбинации высокомолекулярных соединений более правильно судить по средневесовому молекулярному весу (светорассеяние и т. п.) [6].

Определение вязкости фракций полимера в бензоле при 20° позволило уточнить зависимость между характеристической вязкостью и молекуляр-

### Фракционирование полидифенилметилена

Фракция, №	Вес фракций с учетом потерь, г	Суммарный выход фракций в % от исходного полимера	Молекулярный вес, М	[η]	Температура размягчения, °С
12	1,96	13,75	1 400	0,05	165—175
11	1,12	21,61	3 000	0,06	183—198
10	1,25	30,39	6 000	0,06	191—210
9	1,22	38,95	12 000	0,07	191—215
8	1,25	47,72	14 000	0,09	198—217
7	0,79	53,26	29 000	0,11	198—220
6	1,22	61,82	60 000	0,15	198—222
5	0,95	68,49	230 000	0,18	198—222
4	0,84	74,38	360 000	0,24	200—222
3	1,44	84,49	1 110 000 *	0,35	209—230
2	1,71	96,49	5 500 000	0,70	209—235
1	0,50	100		1,25	
	Σ 14,99		$M_w = 667\ 000$ $M_w = 15\ 300$	0,23	

\* Результаты определения молекулярного веса фракций 2—3 на график не наносились, поскольку при расчете молекулярного веса не вносились поправка на асимметрию рассеяния.

ным весом. Эта зависимость (рис. 2), рассчитанная методом наименьших квадратов, выражается формулой:

$$[\eta] = 3,93 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,325} \quad (2)$$

Новая зависимость очень близка к найденной ранее для нефракционированных образцов [1] и не меняет того основного обстоятельства, что

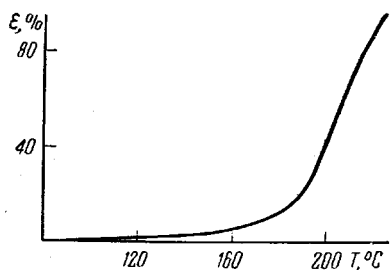
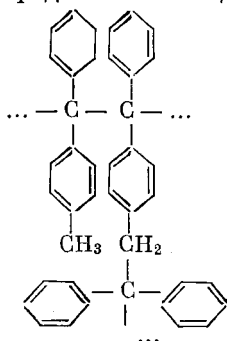


Рис. 4. Термомеханическая кривая образца полидифенилметилена (перед фракционированием)

показатель степени при молекулярном весе  $a$  меньше 0,5. Все известные в литературе величины для показателя степени  $a$  у линейных полимеров колеблются в пределах 0,5—1, в некоторых случаях подчиняясь «закону вязкости» Штаудингера (при  $a = 1$ ), а иногда, в случае очень жестких линейных структур, выходя за верхний предел [6, 8]. Величины  $a$ , меньшие 0,5, как правило, характеризуют полимеры сетчатой структуры или разветвленные [6, 9]. Так, для сетчатого полидиметилсилоксана  $a = 0,21; 0,28$  и 0,5 (10), а для линейного — 0,65 [11]. Таким образом,

на основании малой величины  $a$  можно сделать вывод о том, что цепи полидифенилметилена имеют разветвленную структуру. Точками разветвления цепи полимера являются, по-видимому, метильные группы, присоединившиеся к полимеру в процессе полирекомбинации. Разветвленная структура полимера может быть представлена следующим образом:



*К статье Вальковского В. В. и др. (к стр. 1848)*

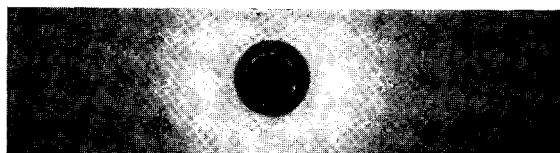
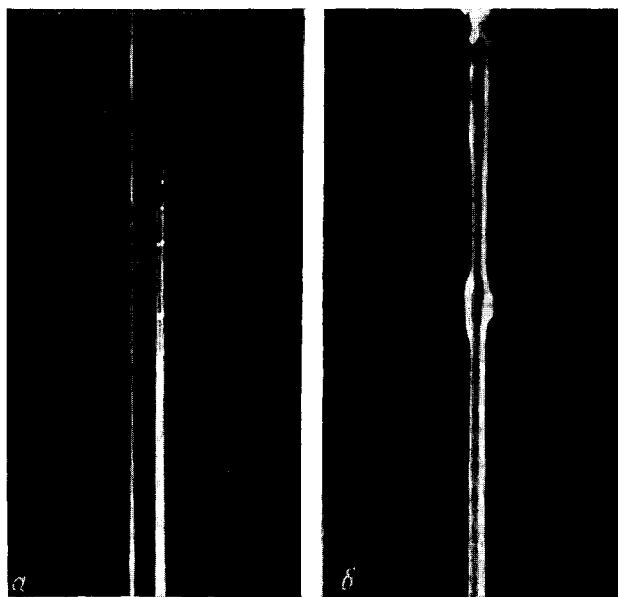


Рис. 3. Рентгенограмма полидифенилметилена

*К статье С. Я. Френкеля и др. (к стр. 1917)*



Отвердевание жидких нитей при растяжении. Система полиметилметакрилат — диметилформамид:

*a* — стационарная жидкая нить, *b* — вытеснение растворителя при образовании «нерва»: капли вытесненного диметилформамида стекают по набухшей поверхности образовавшегося волокна.

Такая же низкая зависимость вязкости от молекулярного веса характерна и для описанного ранее продукта полирекомбинации бензилбензоата [12], где  $a = 0,317$ .

Разветвленное строение цепей полимера сказывается на рыхлой упаковке макромолекул, что находит свое выражение в аморфной структуре полимера. Действительно, рентгенограмма полимера указывает на отсутствие кристалличности (рис. 3). Большая полидисперсность полимера вместе с разветвленным строением его приводят к отсутствию области высокоэластических деформаций (рис. 4).

### Выводы

1. Изучен фракционный состав полидифенилметилена и исследована зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса фракционированного полидифенилметилена.

2. Показано, что полимер обладает значительной полидисперсностью и разветвленностью цепей, что выражается в отсутствии высокоэластических деформаций и аморфной структуре полимера.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 XII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Докл. АН СССР, **132**, 360, 1960.
2. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., **3**, 1332, 1961.
3. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, Л., ОНТИ, Химтеорет., 1935.
4. Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1319.
5. Сб. Методы исследования полимеров, Изд. ин. лит., 1961, стр. 44, 49, 51, 88, 215, 322.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебов, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М., 1963, стр. 7, 13, 322.
7. L. D. Moore, J. Polymer Sci., **20**, 137, 1956.
8. Цянь Жэнь-юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. ин. лит., М., 1962, стр. 48, 208.
9. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., **1**, 624, 1959.
10. F. P. Price, S. P. Martin, J. P. Bianchi, J. Polymer Sci., **22**, 41, 1956.
11. А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешевская, Т. Е. Введенская, Докл. АН СССР, **89**, 65, 1953.
12. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., **5**, 499, 1963.

### POLYDISPERSITY AND STRUCTURE OF THE POLYDIPHENYLMETHYLENE CHAIN

*D. G. Valkovskii, S. L. Sosin,  
V. V. Korshak S. A. Pavlova,*

### Summary

The fractional composition of polydiphenylmethylenе has been elucidated and the dependence of the intrinsic viscosity on the molecular weight of the fractionated polydiphenylmethylenе has been investigated. It has been shown that the polymer possesses considerable polydispersity and chain branching, which is manifested in the absence of high elastic deformation and in its amorphous structure.