

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПОЛИВИНИЛФЕНИЛОВОГО ЭФИРА**

***V. A. Круглова, Н. А. Тюкавкина, А. В. Калабина***

Кинетические исследования катионной полимеризации винилфенилового эфира (ВФЭ) показали, что образование полимеров низкого молекулярного веса обусловлено активной ролью процессов передачи цепи через мономер при обрыве растущих макромолекул [1, 2]. Данная работа посвящена изучению молекулярновесового распределения (МВР), которое является одной из основных характеристик полимера. Вместе с тем важно было установить значение констант в уравнении Марка — Хаувиника  $[\eta] = KM^a$  [3], которые для поливинилариловых эфиров до настоящего времени оставались неизвестными.

**Экспериментальная часть**

**Получение полимера.** Полимеризацию ВФЭ ( $T_{\text{кип}} = 72/38 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5225$ ,  $d_4^{20} 0,9771$ ) проводили в присутствии эфирата трехфтористого бора в среде бензола при  $20^\circ$ . Очистку мономера, катализатора и растворителя осуществляли, как описано ранее [1, 2]. Ампулу для полимеризации предварительно откачивали на глубоковакуумной установке. Исходные концентрации ВФЭ и  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  были равны  $1$  и  $3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ , соответственно. После трех часов полимеризации катализатор дезактивировали пропусканием в раствор струи газообразного сухого аммиака. Полимер высаживали в метанол, промывали последним несколько раз для удаления непрореагированного мономера и высушивали до постоянного веса в вакууме  $10^{-4} \text{ мм}$ . Выделенный полимер представлял собой порошок белого цвета.

**Фракционирование** осуществляли методом осаждения разбавленных ацетоновых растворов полимера метанолом. Последнюю фракцию выделяли полным выпариванием конечного маточного раствора. Выделенные фракции представляли собой порошки белого цвета, последняя фракция имела вид желтой густовязкой смолы. Потери при фракционировании составили 2 %. Фракционный состав взятого образца ПВФЭ представлен в табл. 1 (нумерация фракций обратна порядку их выделения).

Таблица 1  
Результаты фракционирования ПВФЭ

Фракция, №	Выход фракции, г	Весовая доля фракции, $w \cdot 10^2$	Кумулятив- ный вес, $W \cdot 10^2$	Молекуляр- ный вес, $M$	Характерис- тическая вязкость, $[\eta]^*$
1	0,3138	10,87	10,87	670	0,0235
2	0,1851	6,41	17,28	781	0,0264
3	0,1753	5,94	23,22	860	0,0286
4	0,3337	11,56	34,78	984	0,0320
5	0,2504	8,68	43,46	1125	0,0363
6	0,2137	7,41	50,87	1210	0,0380
7	0,3063	10,61	61,48	1334	0,0427
8	0,2982	10,33	71,81	1670	0,0469
9	0,2878	9,97	81,78	—	0,0512
10	0,1820	6,31	87,09	3153	0,0548
11	0,1948	6,75	92,84	4010	0,0649
12	0,1485	5,15	97,99	5460	0,0860

\*  $\sum_{i=1}^{i=12} w_i [\eta]_i = 0,0410$ ;  $[\eta]$  нефракционированного полимера равна 0,0415.

Молекулярный вес выделенных фракций определяли изопиестическим методом [4] в салазках, капилляры которых градуированы с точностью до 0,01 мл. В качестве эталона использовали бензольный раствор азобензола с начальной концентрацией 0,001 г/мл. Салазки после заполнения откачивали до остаточного давления 10 мм и помещали в термостат

с температурой 40°. Воспроизводимость результатов достаточно хорошая: расхождения между параллельными определениями молекулярных весов составляли 50—70 углеродных единиц.

Вязкость бензольных растворов фракций ПВФЭ определяли в вискозиметре с висячим уровнем [5] (диаметр капилляра 0,4 мм) при  $20 \pm 0,05^\circ$ . Для каждой фракции измеряли вязкость при 4—5 концентрациях, получаемых путем последовательного разбавления первоначального раствора. Концентрацию раствора определяли двояко: по навеске полимера, использованного для приготовления начального раствора и по весу сухого остатка, образующегося после испарения растворителя и последующей сушки в глубоком вакууме. В табл. 2 в качестве примера приведены результаты измерения вязкости бензольных растворов первой фракции.

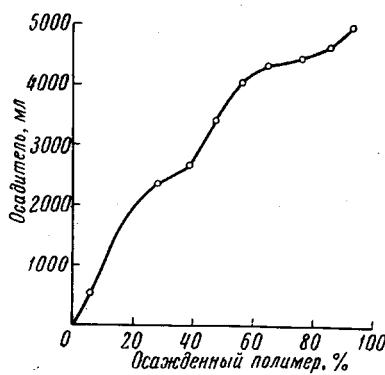


Рис. 1. Кривая осаждения поливинилфенилового эфира

### Результаты и их обсуждение

С целью изучения МВР поливинилфениловый эфир, полученный катионной полимеризацией мономера в растворе бензола в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , был подвергнут фракционированию методом дробного осаждения [6]. Как известно [7], чем меньше концентрация раствора по-

Таблица 2

Результаты определения вязкости растворов первой фракции ПВФЭ ( $[\eta] = 0,0860$ )

V, мл	$\tau^*$ , сек.	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	c, г/100 мл	$\eta_{\text{уд}}/c$	$\ln \eta_{\text{отн}}/c$
3,2	93,8	1,2277	0,2277	2,4546	0,0928	0,0835
3,7	91,7	1,2009	0,2009	2,1730	0,0924	0,0842
4,7	88,3	1,1557	0,1557	1,7186	0,0906	0,0844
6,2	85,3	1,1165	0,1165	1,3007	0,0896	0,0845
8,2	83,0	1,0864	0,0864	0,9697	0,0891	0,0852

\* Время истечения растворителя 76,4 сек.

лимера, тем эффективнее фракционирование. В связи с этим нами для фракционирования был взят 0,3%-ный раствор ПВФЭ в ацетоне. На рис. 1 приведена кривая осаждения полимера метанолом. В результате фракционирования было выделено 12 фракций, у которых определяли молекулярный вес и характеристическую вязкость  $[\eta]$ . Найденные значения молекулярных весов у фракций ПВФЭ подтверждают олигомерный характер продуктов полимеризации виниловых эфиров ароматического ряда (наибольший молекулярный вес равен 5460).

Представленные на рис. 2 прямые линии, выражающие концентрационную зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд} / c$  растворов полимерных фракций, рассчитаны по методу наименьших квадратов [8], принимая линейную зависимость

$$\eta_{уд} / c = A + Bc, \quad (1)$$

которая при  $A = [\eta]$  и  $B = K'[\eta]^2$  представляет собой уравнение Хаггинаса [9]. Вычисленные таким образом значения характеристической вязкости приведены в табл. 1.

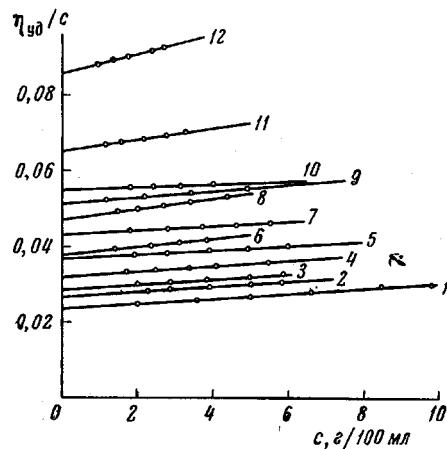


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов ПВФЭ от концентрации (цифры соответствуют порядковым номерам в табл. 1)

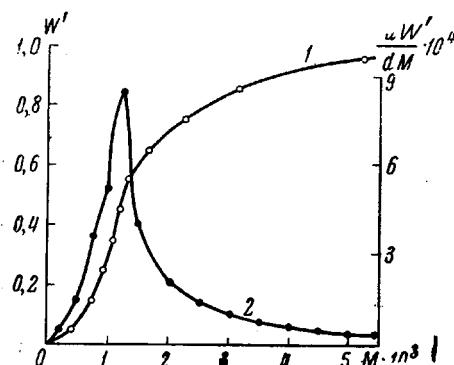


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярновесового распределения ПВФЭ

На основании результатов фракционирования были построены кривые молекулярновесового распределения (рис. 3). Для построения интегральной кривой МВР (1) рассчитывали интегральные весовые доли фракций  $W'$  по формуле:

$$W'_j = \frac{w_j}{2} + \sum_{i=1}^{j-1} w_i.$$

Дифференциальная кривая (2), дающая более наглядное представление о характере распределения полимера по молекулярным весам, была получена методом графического дифференцирования интегральной кривой. Из рис. 3 видно, что примененный метод дает кривую МВР с острым максимумом, расположенным, как и следовало ожидать, в области низких молекулярных весов, близких к среднему молекулярному весу нефракционированного образца полимера (1100). Для количественной оценки полидисперсности из данных о фракционном составе на основании интегральной кривой были рассчитаны по Шульцу [10] средневесовой ( $\bar{M}_w$ ) и среднечисловой ( $\bar{M}_n$ ) молекулярные веса исследуемого образца ПВФЭ и коэффициент полидисперсности ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ):  $\bar{M}$  исходного полимера — 1110; вычисленные из кривой МВР  $\bar{M}_n$  — 1080;  $\bar{M}_w$  — 1770;  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  — 1,56.

Полученные результаты указывают на заметную неоднородность полимера по молекулярным весам. Проведенный спектральный анализ полученных фракций ПВФЭ показал идентичность их химической структуры.

Другой задачей данного исследования было установление зависимости между молекулярным весом и характеристической вязкостью растворов ПВФЭ. Приводя уравнение Марка — Хаувинка к линейному виду

$$\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M, \quad (2)$$

также методом наименьших квадратов были рассчитаны значения  $K$  и  $a$ , равные, соответственно,  $6,98 \cdot 10^{-5}$  и 0,892. С этими постоянными зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для олигомеров винилфенилового эфира принимает вид:

$$[\eta] = 6,98 \cdot 10^{-5} M^{0,89} \quad (3)$$

Вычисленные по этому уравнению молекулярные веса приведены в табл. 3. Как видно из данных таблицы, среднее отклонение вычисленного молекулярного веса от найденного экспериментально для большинства фракций не превышает 3%, и только для олигомера с молекулярным весом 1670 это отклонение составляет  $\sim 11\%$ .

Таблица 3

Значения вычисленных и найденных экспериментально молекулярных весов олигомеров ВФЭ

$M_{\text{найд}}$	$M_{\text{выч}}$	Отклонение $M_{\text{выч}}$ от $M_{\text{найд}}, \%$	$M_{\text{найд}}$	$M_{\text{выч}}$	Отклонение $M_{\text{выч}}$ от $M_{\text{найд}}, \%$
670	691	3,1	1125	1128	0,25
781	788	0,9	1210	1186	2,0
860	862	0,2	1334	1352	1,3
984	978	0,6	1670	1502	10,6

Оказалось, что для наиболее высокомолекулярных фракций (10, 11, 12 в табл. 1) зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом не подчиняется найденному уравнению, для них, как показал расчет, уравнение Марка — Хаувинка имеет несколько иной вид:  $[\eta] = 6,1 \cdot 10^{-5} M^{0,84}$ . И это не является удивительным, так как для одной и той же системы полимер — растворитель значение  $a$  может меняться с увеличением молекулярного веса [11]. В частности было показано, что при  $M$  меньшем  $10^4$  значение  $a$  уменьшается с увеличением молекулярного веса [12].

Уменьшение величины  $a$  для более высокомолекулярных фракций можно объяснить меньшей жесткостью макромолекул, меньшим затруднением свободного вращения в полимерной цепи, а следовательно, большей гибкостью ее. Учитывая характер МВР продукта полимеризации винилфенилового эфира, при расчете молекулярного веса по вязкости для поливинилакриловых эфиров, видимо, следует пользоваться уравнением (3).

Из вискозиметрических данных была также вычислена константа Хаггинса  $K'$  в уравнении  $\eta_{\text{уд}} / c = [\eta] + K'[\eta]^2 c$ , характеризующая взаимодействие макромолекул в данной системе полимер — растворитель [13]. Найденные значения этой константы изменялись для различных фракций от 0,36 до 0,94.

### Выводы

Фракционным осаждением поливинилфенилового эфира показан его олигомерный характер. Максимум на кривой молекулярновесового распределения расположен в области молекулярного веса (1100), характерного для нефракционированного полимера. В результате установления зависимости между молекулярным весом и характеристической вязкостью олигомерных фракций определены значения констант  $K$  и  $a$ , и найдено, что уравнение Марка — Хаувинка для поливинилариловых эфиров имеет вид:  $[\eta] = 6,98 \cdot 10^{-5} M^{0,89}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Круглова, Н. А. Тюкавкина, А. А. Брагина, Сб. ФХНИИ при Иркутском государственном университете им. А. А. Жданова, 1967, т. VII, стр. 149.
2. В. А. Круглова, В. Г. Липович, Н. А. Тюкавкина, Высокомолек. соед., A9, 932, 1967.
3. Н. Марк. Der Feste Körper, Leipzig, 1938; R. Houwink, J. Prakt. Chem., 157, 15, 1940.
4. И. И. Твердохлебова, Успехи химии, 27, 990, 1958.
5. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 144.
7. Р. I. Flory, J. Chem. Phys., 9, 660, 1941; Ibid, 10, 51, 1942.
8. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1953, стр. 348.
9. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1946.
10. G. W. Schulz, M. Matx, Makromolek. Chem., 14, 52, 1954.
11. Цаянь Жень-Юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 48.
12. G. Meuenghoff, La Ric. Scient Suppl. A 1935, 510; L. H. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333, 1957.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 160.

УДК 678.01 : 53

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ ПАРОВ АЗОТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

*A. A. Tager, M. B. Цилипопкина, Э. Б. Маковская*

Известно, что значения удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и суммарного объема пор ( $W_0$ ) сорбентов, определенные сорбционным методом, зависят от размера молекул сорбата: чем меньше размер молекулы, тем больше величины  $S_{уд}$  и  $W_0$ . Так  $S_{уд}$  и  $W_0$  минеральных сорбентов (типа углей, силикагелей и др.), вычисленные по сорбции паров воды, азота или аргона, выше  $S_{уд}$  и  $W_0$ , определенных по сорбции органических веществ — метанола, бензола,  $n$ -гексана [1, 2]. Это связано с тем, что маленькие молекулы способны проникать в наиболее тонкие поры сорбента, поэтому  $S_{уд}$  и  $W_0$  по воде или по азоту являются более достоверными, чем значения  $S_{уд}$  и  $W_0$  по бензолу и др. Отсюда естественны стремления многих исследователей применить метод низкотемпературной сорбции паров азота для изучения плотности упаковки, или ультрамикропористости полимеров [3—7]. Эти стремления тем более понятны, что азот является практически инертным веществом по отношению к полимерному сорбенту и можно не опасаться структурных изменений сорбента в процессе сорбции.

Однако, как показали проведенные нами исследования, в случае полимеров эта закономерность не всегда соблюдается. В таблице приведены значения  $S_{уд}$  и  $W_0$  некоторых линейных и сетчатых полимеров, определенные как по сорбции паров азота (при  $-195^\circ$ ), так и по сорбции паров органических жидкостей (при  $25^\circ$ ). Из таблицы видно, что для образцов 1—4, 12—14 наблюдается картина, аналогичная картине для минеральных сорбентов, т. е.  $S_{уд}$  по азоту выше  $S_{уд}$  по парам органических веществ. Для образцов 5—11 и 15—16  $S_{уд}$  и  $W_0$  по азоту меньше  $S_{уд}$  и  $W_0$ , рассчитанных по сорбции даже таких крупных молекул, как молекулы  $n$ -гексана.

Такая аномальная зависимость связана, по-видимому, с уплотнением твердых сорбентов при понижении температуры до  $-195^\circ$ , при которой