

7. J. H. Meggil, Polymer, 3, 655, 1962; Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., А11, 2129, 1969.
 8. R. S. Francis, R. G. Cooke, J. H. Elliott, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.
 9. Л. Н. Распопов, Г. П. Белов, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков. Высокомолек. соед., Б14, 502, 1972.
 10. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кирре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 94.
 11. S. Ahrlund, J. Chhatt, N. R. Davis, A. R. Williams, J. Chem. Soc., 1958, 276.
 12. W. G. Oakes, R. B. Richards, J. Chem. Soc., 1949, 2929.
 13. A. Schwarz, G. Срамег, в кн. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964.
-

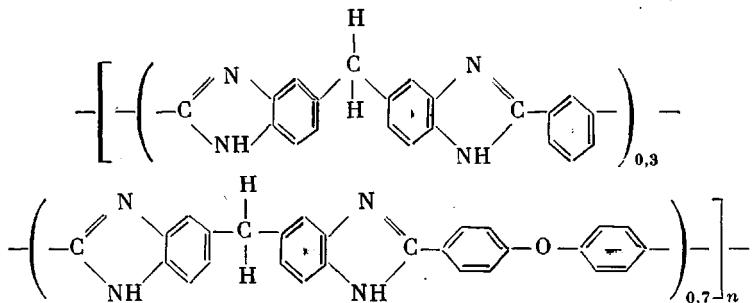
УДК 532.5.541.64 : 547.585

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА НА ОСНОВЕ 3,3',4,4'-ТЕТРААМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

*Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Н. М. Коцоева,
В. В. Коршак*

Полибензимидазолы относятся к классу термостойких полимеров циклоцепного строения. Они привлекают к себе постоянное внимание исследователей [1—3], однако, вследствие полной нерастворимости одних и ограниченной растворимости других полибензимидазолов, в литературе отсутствуют какие-либо сведения о свойствах растворов этого класса полимеров.

В данной работе сделана попытка исследования гидродинамических свойств и оценка термодинамической жесткости полибензимидазола на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров изофталевой кислоты и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида



По данным работы [4], сopolимеры такого состава обладают наилучшей растворимостью, дают прочные эластичные пленки, обладающие высокой термостойкостью. Перечисленные свойства сделали его удобным и интересным объектом подобного исследования.

Экспериментальная часть

Фракционирование полимера с $[\eta]_{\text{ДМСО}} = 0,62 \text{ дл/г}$ и $\bar{M}_w = 16\,800$ * проводили методом экстрагирования из жидкой фазы в системе ДМСО — этанол по следующей методике: 3 г полимера растворяли в 100 мл ДМСО и помещали в колонку для фракционирования емкостью 300 мл, снабженную рубашкой для терmostатирования, мешалкой и капельной воронкой для подачи осадителя. При включенчай мешалке и

* Полимер был любезно предоставлен нам для исследования М. М. Тепляковым.

$35 \pm 0,2^\circ$ в колонку по каплям добавляли этанол до появления устойчивой мутти, после чего добавляли еще $\sim 10\%$ -ный избыток этанола (от добавленного количества) для перевода почти всего полимера в нижнюю фазу, и продолжали перемешивание еще в течение 1 часа. Затем перемешивание прекращали и оставляли фракционную смесь на сутки при комнатной температуре. При этом в колонке наблюдалось образование двух фаз: нижней, представляющей собой набухший полимер, и верхней — раствор низкомолекулярной фракции в смеси ДМСО — этанол. Этот раствор тщательно отделяли от нижней фазы с помощью капиллярного сифона, часть осадителя отгоняли под вакуумом на роторном испарителе, и фракцию осаждали примерно десятикратным от объема фракции количеством метанола. Выделенный порошкообразный полимер светло-бежевого цвета отфильтровывали, промывали на фильтре водой, этанолом и сушили в вакуум-шкафу при 60° до постоянного веса.

В сосуд для фракционирования добавляли ДМСО в количестве, необходимом для получения $\sim 3\%$ -ного раствора и операцию повторяли. Таким образом было выделено 12 фракций. Были измерены вязкости фракций и нефракционированного полимера в ДМСО, ДМФА и N-метилпирролидоне (МП) при $20 \pm 0,05^\circ$ в интервале концентраций $0,2$ — $1,0 \text{ г/дл}$ в вискосиметре с «висящим» уровнем. Графической экстраполяцией на бесконечное разбавление по уравнениям Хагганса [6] были найдены соответствующие характеристические вязкости $[\eta]$ (дл/г).

Для фракций и нефракционированного полимера были определены также M_w и вторые вириальные коэффициенты A_2 из седиментационных данных по методу неуставновившегося равновесия [7, 8] для трехчетырех концентраций в интервале $0,1$ — $0,8 \text{ г/дл}$ с последующей экстраполяцией на бесконечное разбавление в соответствии с уравнением $1/M_c = 1/M_0 + 2 A_2 c$ (рис. 1). Исследования проводили на ультрацентрифуге Г-120 (Венгрия) в ДМСО при температуре ротора $20 \pm 0,1^\circ$ и скорости его вращения $8\,000$ — $60\,000 \text{ об/мин}$. Скорости подбирали так, чтобы градиентные кривые пересекались с линией мениска под достаточно большим углом. Характеристика фракций представлена в таблице.

Удельный парциальный объем $v = 0,448 \text{ см}^3$ полимера в ДМСО определяли пикнометрически. Плотность ДМСО $\rho = 1,401 \text{ г/см}^3$.

Значения $[\eta]$, M , A_2 для полибензимидазола

Фракция, №	$[\eta]$, дл/г			$M_w \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^4$	Фракция, №	$[\eta]$, дл/г			$M_w \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^4$
	ДМСО	ДМФА	МП				ДМСО	ДМФА	МП		
1	0,22	0,18	0,21	17	158,5	7	0,58	0,62	0,71		
2	0,23	0,25	0,29	32	75,8	8	0,65	0,72	0,83	183	17,8
3	0,27	0,27	0,34			9	0,80	0,88	1,05	200	17,4
4	0,28	0,32	0,39	56	43,6	10	0,83	0,92	1,10		
5	0,43	0,50	0,56	125	20,0	11	0,88	0,98	1,16	241	15,5
6	0,50	0,58	0,65	157	19,0	12	1,00	1,12	1,32	286	14,5

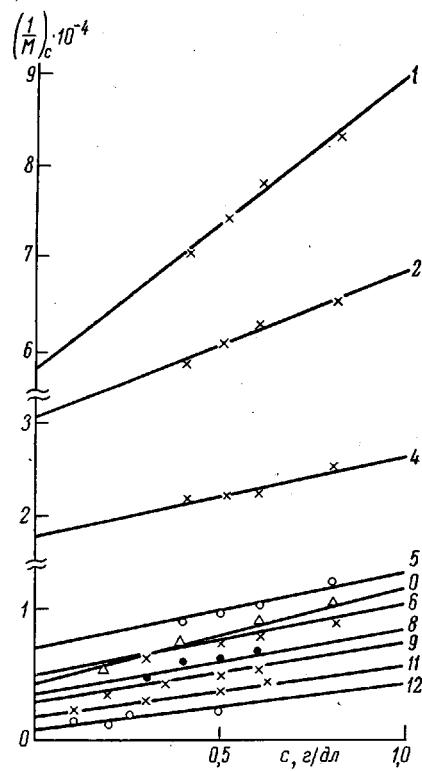


Рис. 1. Концентрационная зависимость молекулярных весов фракций полибензимидазола. Цифры у прямых — номера фракций, 0 — исходный полимер

Результаты и их обсуждение

Из рис. 2 видно, что кривые вязкости во всех трех растворителях нелинейны и делятся на два участка: I — в интервале молекулярных весов 1700—12 000 с наклоном $\sim 0,5$ и II — в интервале молекулярных весов 12 000—30 000 с наклоном ~ 1 . Им соответствуют следующие уравнения Марка — Хаувинка:

$$[\eta]_{\text{ДМСО}} = 4,0 \cdot 10^{-3} M^{0,49} \quad [\eta]_{\text{ДМФА}} = 5,8 \cdot 10^{-3} M^{0,48} \quad [\eta]_{\text{МП}} = 5,4 \cdot 10^{-3} M^{0,48}$$

(участок I)

$$[\eta]_{\text{ДМСО}} = 1,5 \cdot 10^{-4} M^{1,09} \quad [\eta]_{\text{ДМФА}} = 3,0 \cdot 10^{-4} M^{1,03} \quad [\eta]_{\text{МП}} = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{1,10}$$

(участок II)

Для участка I показатель степени в уравнении Марка — Хаувинка равен $\sim 0,5$, и для разных растворителей различаются только значения предэкспоненты. Таким образом можно говорить, согласно [9], о псевдо- θ -условиях и применять для расчета невозмущенных размеров уравнение Флори — Фокса [10]

$$(h^{-2}/M) = (K_0/\Phi)^{\frac{1}{3}},$$

где K_0 — параметр уравнения Марка — Хаувинка, $[\eta] = K_0 M^{0,5}$ в θ -условиях.

В качестве K_0 примем $K_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ — экспериментальное значение в ДМСО, Φ — константа Флори. Мы взяли для Φ значение $2,8 \cdot 10^{21}$, исходя из среднего значения коэффициента полидисперсности фракций при таком методе фракционирования $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,25$ [11], который дает величину поправочного множителя на полидисперсность $q_w = 0,98$ и $\Phi = q_w \cdot \Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{21}$ ($\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{21}$ — значение константы Флори для монодисперсного полимера в θ -условиях [12]). (h^{-2}/M) оказался равным при этом $4,245 \text{ \AA}^2$.

Естественно, ни о каких θ -условиях в данном случае говорить нельзя, ибо A_2 в этом интервале молекулярных весов относительно велик. Наклон прямой (рис. 3) для участка I $\simeq 1$, для участка II $\simeq 0,5$. Аналогичную зависимость A_2 от \bar{M}_w наблюдали также авторы работы [13] при изучении растворов фракций низкомолекулярного полистирола, которую они объяснили наличием эффектов частичного протекания макромолекулярных клубков из-за конечной длины цепи.

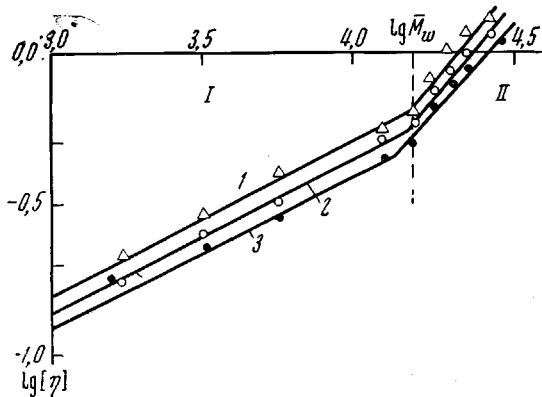


Рис. 2. Зависимость вязкости от молекулярного веса фракций полибензимидазола в ДМФА (1); МП (2) и ДМСО (3)

Мы попытались учесть и оценить эффекты протекания для исследуемого полимера по участку II кривой вязкости (рис. 2), где наклон прямой приблизительно равен единице во всех трех растворителях, что характерно для протекаемых гауссовых клубков. Для приблизительной оценки эффектов протекания мы воспользовались, как и в работе [14], полуэмпирическим методом Кригбаума — Камида — Каваи [15—17], зависимости-

ми $\lg \{[\eta]/f(x) - 5 \cdot 10^{-3} A_2 M\}$ от $\lg M$ при различных значениях параметра K_x (рис. 4). Необходимые для расчета функции протекания Кирквуда — Райзмана $x \cdot \Gamma(x)$ мы взяли из работы Кураты и Ямакавы [18], параметр протекания x вычисляли по формуле $x = K_x M^{1/2}$ при различных произвольных значениях K_x . Наклон прямой оказался равным 0,5 при $K_x = 0,10$. Отсюда получаем значение $K_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ и величину параметра

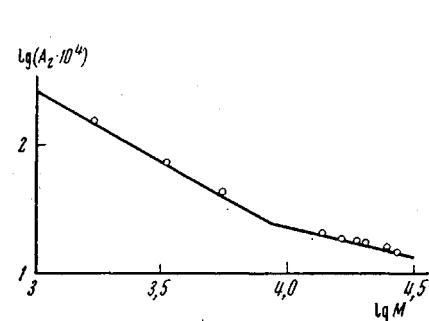


Рис. 3. Зависимость A_2 от молекулярного веса фракций полибензимидазола

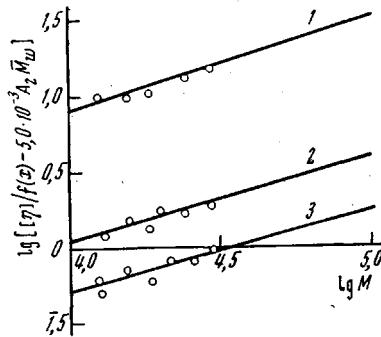


Рис. 4. Зависимость $\lg \{[\eta]/f(x) - 5 \cdot 10^{-3} A_2 M\}$ от $\lg M$ при $K_x = 0,001$ (1); $0,01$ (2) и $0,1$ (3)

$h_0^{-2}/M = 1,47 \text{ \AA}^2$, т. е. близкую к величине, рассчитанной по участку I кривой вязкости из псевдо-θ-условий. Значение $K_x = 0,10$ свидетельствует о наличии небольших эффектов протекания (для нитратов целлюлозы, считающихся сильно протекаемыми, $K_x = 10^{-3}$ [17]). Возможно, что сильная зависимость A_2 и $[\eta]$ от M_w объясняется негауссовым характером распределения плотности сегментов в цепи полимера при таких низких молекулярных весах.

Величину сегмента Куна A мы определили из соотношения [19]

$$(h_0^{-2}/M) = L \cdot A/M = l_0 A/M_0,$$

где $L = l_0 M/M_0$ — контурная длина цепи, а l_0 и M_0 — контурная длина и молекулярный вес повторяющейся единицы в цепи. Мы рассчитали две последние величины, исходя из предположения, что исследуемый полимер представляет статистический сополимер, состоящий из полибензимидазола на основе дифенилового эфира 4,4'-дикарбоксидифенилоксида и дифенилового эфира изофталевой кислоты в соотношении 0,7 : 0,3 [4]. В этом случае $l_0 = 19 \text{ \AA}$ и $M_0 = 400$. Отсюда получаем величину сегмента Куна $A = h_0^{-2}/M \cdot M_0/l_0 = 27 \text{ \AA}$ по участку I и 31 \AA по участку II кривой вязкости. Из этих данных видно, что жесткость исследуемого сополимера не отличается от таковой для других исследованных нами полимеров циклоцепного строения ($A = 27 \text{ \AA}$ для полиоксадиазола [20] и 21 \AA для полимида [21]).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, New Linear Polymers, London, 1968.
2. B. V. Коршак, М. М. Тепляков, J. Macromol. Sci., C5, 409, 1971.
3. J. Jones, J. Macromol. Sci., C2, 303, 1968.
4. Г. Л. Берестнева, В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Высокомолек. соед., A11, 2260, 1969.
5. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Высокомолек. соед., B9, 767, 1967.
6. M. L. Haggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
7. W. L. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 15, 1204, 1947.
8. W. L. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.

9. J. C. Verrgi, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
 10. T. G. Tox, R. Y. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951.
 11. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 8, 1608, 1966.
 12. R. Y. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
 13. C. Rossi, E. Bianci, C. Spiniberti, E. Pedemonte, Preprints of Scientific Papers, Tokio—Kyoto, 1966.
 14. В. М. Меньшов, В. В. Коршак, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A14, 1766, 1972.
 15. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 18, 315, 1955.
 16. K. Kamide, T. Kawai, Chem. High Polymers Japan, 20, 506, 1963.
 17. K. Kamide, Makromolek. Chem., 128, 193, 1969.
 18. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
 19. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
 20. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., A13, 2653, 1971.
 21. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., A15, 2650, 1973.
-

УДК 541.64 : 547.253.1

МЕТАЛЛИРОВАНИЕ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ ЛИТИЙАЛКИЛАМИ

*В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, Б. Н. Щавлев,
В. П. Шаталов*

Ранее [1] было показано, что полистирол, поли- α -метилстирол и сополимеры α -метил-*n*-метилстирола с пропиленом металлируются комплексом *n*-бутиллитий — N, N, N', N'-тетраметилэтидиамин (ТМЭДА) с высоким выходом литийсодержащих полимеров. Металлирование литийалкилами насыщенных полимеров с заменой атома водорода на литий эффективно протекает только при наличии подвижного атома H в молекуле полимера. К таким полимерам относятся, в частности, полиариленалкилы, содержащие в цепи бензольные кольца, разделенные метиленовыми группами.

Представляет интерес выяснить возможность литирования полибензола (ПБ) и полидифениленэтила (ПДЭ) *n*- и втор-бутиллитием в отсутствие полярных веществ. Сведений о взаимодействии полиариленалкилов с литийалкилами в литературе не имеется.

Результаты и их обсуждение

ПБ был получен поликонденсацией хлористого бензола в присутствии TiCl₄ [2], имел молекулярный вес 2300 и плавился при 85°. ПДЭ синтезирован из дифенила и 1,2-дихлорэтана по методике [3] в атмосфере аргона. Полимер с молекулярным весом 1170 имел т. пл. 82°. Молекулярные веса полимеров определяли криоскопически. Литийалкилы (*n*- и втор-бутиллитий) получены из нормального и вторичного хлористого бутила [4]; их применяли в виде 0,5—1 *n*. растворов в бензине (растворителе для полизтилена низкого давления). Металлирование ПБ и ПДЭ проводили в среде бензола в атмосфере аргона. Реакция сопровождалась выделением бутана и изменением окраски раствора от светло-розовой до темно-коричневой. По окончании реакции металлирования полимер осаждали и промывали безводным гептаном от остатков непрореагировавшего литийалкила. Содержание лития в растворе металлизированных полимеров в бензоле определяли методом двойного титрования [5]. Для подтверждения наличия лития в полимерах литийполибензил (ЛПБ) и литийполидифениленэтил (ЛПДЭ) подвергали карбонизации [5] с последующим определением кислородсодержащих групп с помощью ИК-спектров (спектрофотометр UR-10).

С целью выяснения структуры металлизированных полимеров были сняты спектры ЯМР ПБ, ПДЭ, ЛПБ, ЛПДЭ и втор-бутиллития на спектрометрах IEOL INM-4H-100 и VARIAN DA60-1L на рабочих частотах 100