

Выходы

1. На примере смесей полиэтилена с полизобутиленом показано, что температура хрупкости смесей кристаллического и аморфного полимеров почти во всем интервале составов не зависит от содержания кристаллического компонента и определяется в основном температурой хрупкости аморфного полимера.

2. Отличие в зависимостях температуры хрупкости от степени кристалличности кристаллического полимера и смеси кристаллического полимера с аморфным обусловлено двухфазностью последней.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., А14, 1149, 1972.
- В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Казанцева, Докл. АН СССР, 185, 375, 1969.
- Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 2144, 1956.
- Г. В. Строминский, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1541, 1956.
- Н. Ф. Комская, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1529, 1746, 1956.
- Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., 6, 249, 1964.
- В. И. Герасимов, И. Н. Кабалинский, Г. Н. Торопцева, Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., А10, 2465, 1968.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., Б12, 494, 1970.

УДК 541.64:539.407

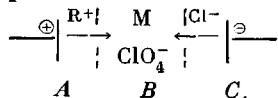
МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

*М. Л. Ерицян, Г. А. Казарян, Ф. С. Дьячковский,
Н. С. Ениколопян*

Важную информацию о полимере и механизме его образования дает анализ функции распределения макромолекул по молекулярным весам, которая целиком определяется совокупностью элементарных реакций, составляющих процесс полимеризации.

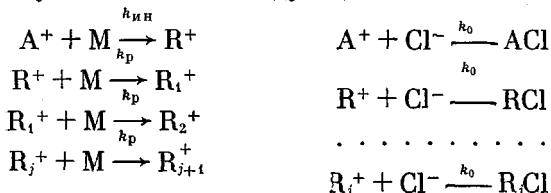
Ранее [1, 2] была изучена кинетика и механизм катионной полимеризации стирола в условиях электродиализа. Цель работы — исследование МВР полистирола (ПС), полученного при электродиализе катионных катализитических систем.

В работе [1] было показано, что, используя метод электродиализа, катионную полимеризацию стирола можно провести в условиях псевдо-квадратичного обрыва цепи, т. е. когда $[R^+] \approx [X^-]$, где R^+ — растущая полимерная цепь, X^- — ионный ингибитор. Схему этих опытов можно представить следующим образом:



где A , B и C — камеры электродиализатора.

При наложении электрического поля положительные карбониевые ионы переходят из камеры *A* в камеру *B* и вызывают полимеризацию стирола. В то же время ионы Cl^- переходят из камеры *C* в камеру *B* и ингибируют процесс полимеризации. Специфика данных условий заключается в том, что процесс полимеризации протекает при постоянной скорости инициирования и обрыва цепи. Основными элементарными актами полимеризации в этом случае являются следующие:



Решение соответствующих этим стадиям дифференциальных уравнений и расчет суммарного значения «живых» и «мертвых» цепей позволили рассчитать отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n , которое оказалось равным 2.

В работе [1], проводя катионную полимеризацию стирола по указанной схеме в нитрометане, мы получили значения констант скорости роста k_p и обрыва k_0 полимерной цепи 66 и $3,5 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ соответственно. Используя эти значения констант скоростей, мы построили теоретическую

кривую распределения макромолекул по j , т. е. $jL_j / \sum_{j=1}^{\infty} jL_j$ от j , где

$jL_j / \sum_{j=1}^{\infty} jL_j$ можно определить по формуле

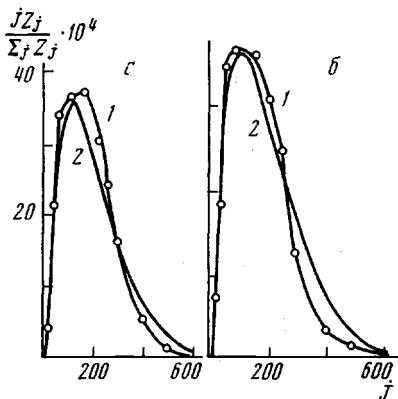
$$\frac{jL_j}{\sum_{j=1}^{\infty} jL_j} = j \left(\frac{a}{b} \right)^j \left[\ln \left(\frac{a}{b} \right) \right]^2, \quad (1)$$

в которой $a = k_p[\text{M}]$ и $b = k_pM + k_0 \left(\frac{v_{\text{ин}}}{k_0} \right)^{1/2}$. Результаты расчета

приведены в таблице и на рисунке, а. На этом же рисунке приведено экспериментальное МВР ПС, полученное методом гельпроникающей хроматографии.

В работе [2] была изучена полимеризация стирола в хлористом метилене. Теоретическое распределение по молекулярным весам для данного случая имеет аналогичный вид. Только в уравнении (1) постоянная b равна $k_pM + k_{\text{эф}} = k_0 [\text{Cl}^-]$, где $k_{\text{эф}} = k_0 [\text{Cl}^-]$. Результаты расчета МВР при значении констант скоростей, полученных в работе [2] ($k_p = 5,2$ и $k_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$), приведены в таблице и на рисунке, б. На этом же рисунке приведено экспериментальное распределение ПС, полученного вышеуказанным способом.

Совпадение расчетных и экспериментальных кривых МВР для «псевдоквадратичного» и бимолекулярного обрыва полимерных цепей подтверждает справедливость предложенных схем механизма катионной полимеризации стирола в условиях электродиализа.



МВР полистирола при «псевдоквадратичном» (а) и бимолекулярном обрыве цепей (б):

1 — экспериментальные и 2 — расчетные данные

**МВР полистирола при квадратичном и бимолекулярном
обрыве цепей**

Длина цепи	$\frac{jL_j}{\sum_{j=1}^{\infty} jL_j} \cdot 10^3$			
	найдено		вычислено	
	квадратич- ный	бимолеку- лярный	квадратич- ный	бимолеку- лярный
10	0,4	0,3	0,7	0,9
30	2,1	2,2	1,8	2,2
50	3,4	3,1	3,4	3,1
100	3,6	3,6	3,6	3,6
150	3,7	3,3	3,5	3,3
200	3,0	2,7	3,0	2,7
250	2,4	2,2	2,4	2,2
300	1,6	1,5	2,2	1,5
400	0,5	0,8	0,3	0,8
500	0,1	0,3	0,1	0,3

В работе использовали гель-хроматограф модели 200 фирмы «Waters», США. Колонки для фракционирования полимеров были заполнены полистирольным гелем. Растворителем служит *o*-дихлорбензол. Рабочая температура колонок 135°, скорость элюирования 1 мл/мин. Для предупреждения окисления полимера в процессе растворения применяли антиокислитель «ирганекс-1010».

Выводы

Проведены расчет и экспериментальное определение молекулярно-весового распределения полистирола, полученного катионной полимеризацией в различных вариантах электродиализа.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. С. Дьячковский, М. Л. Ерицян, Докл. АН СССР, 198, 880, 1971.
2. Ф. С. Дьячковский, Д. М. Егиязарян, Г. А. Казарян, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 182, 1105, 1969.