

Реакция полимеризации проводилась в сульфолане по методике, аналогичной опытам с использованием $Hg(ClO_4)_2$. Выход полимера $\sim 70\%$. Выпадение металлической ртути из реакционной смеси не наблюдалось. Молекулярный вес выделенного полимера близок к величинам, полученным с использованием других инициаторов катионной полимеризации ($\sim 5 \cdot 10^3$).

Акрилонитрил, который вообще не склонен полимеризоваться по катионному механизму, не образует полимера также и в изученной нами системе.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, Ртуть, Изд-во АН СССР, 1962.
2. M. Julia, R. Labia, Compt rend., 268, 104, 1969; H. C. Brown, J. T. Kurek, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5647, 1969.
3. J. Chatt, Chem. Revs, 48, 7, 1951.
4. G. A. Olah, P. R. Clifford, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1261, 2320, 1971.
5. Ю. В. Киссин, И. П. Белецкая, Высокомолек. соед., B11, 297, 1969.
6. И. П. Белецкая, К. П. Бутин, А. Н. Рябцев, О. А. Рейтова, J. Organomet. Chem., 59, 1, 1973.
7. К. П. Бутин, А. Н. Рябцев, В. С. Петросян, И. П. Белецкая, О. А. Рейтова, Докл. АН СССР, 183, 1328, 1968.
8. F. R. Jensen, R. J. Ouellette, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4478, 1961.
9. H. C. Wang, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2339, 1963.

УДК 541(64+24)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Т. Н. Насонова, Г. Г. Карташева, Р. А. Шляхтер,
Е. Г. Эренбург**

Исследование линейных низкомолекулярных полисульфидных полимеров в диапазоне $M_n=600-5000$ показало, что они характеризуются наиболее вероятным МВР [1]. Такое МВР низкомолекулярных полисульфидов обеспечивается особенностями процесса их получения, заключающегося в химической деструкции высокомолекулярных полисульфидов по дисульфидным связям, а также реакциями межцепного обмена, присущими этим полимерам [2-4].

В настоящее время промышленность выпускает разветвленные жидкие полисульфидные полимеры с M_n от 1200 до $(4-5) \cdot 10^3$ [5]. Разветвленность этих полимеров определяется количеством трифункционального мономера, введенного в процесс получения высокомолекулярного полисульфида.

Можно было ожидать, что введение трифункционального мономера приведет к более широкому МВР получаемых полисульфидов по сравнению с линейными полимерами. Однако экспериментальные данные по МВР разветвленных полисульфидных олигомеров в литературе практически отсутствуют.

Настоящая работа посвящена исследованию МВР низкомолекулярных полисульфидных полимеров — жидких тиоколов, аналогичных промышленным продуктам, с разной степенью разветвленности.

Фракционирование разветвленных тиоколов проводили методом градиентной экстракции из тонкой пленки в колонке с использованием кварцевого песка в качестве инертной насадки. Растворителем служил бензол, а осадителем — изопентан [6].

M_n определяли эбуллиоскопически в бензole в эбуллиометре типа Рей [7].

M_w находили методом светорассеяния в диоксане на приборе «Sofica»-42000; инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре PCL для каждого из исследованных полимеров, так как для олигомеров наблюдалась зависимость показателя преломления от молекулярного веса. Поправка на деполяризацию рассеянного света при вычислении молекулярного веса, вводимая обычным образом с помощью фактора Кабанна, составляла 1–16%*.

Содержание групп SH в полимере определяли иодометрическим титрованием [8].

Среднее число узлов разветвления на молекулу b_n рассчитывали из среднечисленной функциональности полимера f_n по формуле $b_n = f_n - 2$ (величина f_n — отношение среднечисленного молекулярного веса к эквивалентному весу полимера M_e , т. е. молекулярному весу, приходящемуся на одну группу SH).

Синтез полимеров осуществляли регулируемой химической деструкцией высокомолекулярного структурированного полидисульфида по дисульфидным связям сульфидратом натрия в присутствии сульфита натрия [5, 9]. Разветвленность конечного низкомолекулярного полимера определялась количеством 1,2,3-трихлорпропана, введенного в полимер на стадии синтеза высокомолекулярного структурированного полимера [10].

В табл. 1 приведены данные по ширине МВР, полученные путем определения абсолютных значений молекулярных весов, а также по результатам фракционирования для полимеров, синтезированных на основе ди-(β -хлорэтил) формала с применением 1, 2 и 5 мол. % трифункционального мономера — 1, 2, 3-трихлорпропана.

Таблица 1

Молекулярные веса и коэффициенты полидисперсности исследованных жидких тиоколов

Образец, №	1,2,3-Трихлорпропан, мол. %	M_n	M_w	M_w/M_n	
				по данным светорассеяния и эбуллиоскопии	по результатам фракционирования
1	1	2200	—	—	2,47
2	1	2650	7100	2,70	2,50
3	2	1060	3000	2,82	2,88
4	2	2160	7500	3,47	—
5	2	3000	12 200	4,06	—
6	5	1850	6700	3,62	—

Как и следовало ожидать, ширина МВР увеличивается с ростом M_n для полимеров с одним и тем же содержанием трифункциональных звеньев. МВР полимеров с одинаковым молекулярным весом тем шире, чем больше 1, 2, 3-трихлорпропана использовано при получении полимера.

Расчетами Штокмайера [11, 12] установлено, что существует следующая количественная связь между числом трифункциональных узлов разветвления и шириной МВР полимеров $\bar{x}_w/\bar{x}_n = 2/(1 - b_n)$, где \bar{x}_w и \bar{x}_n — средневесовая и среднечисленная степени полимеризации соответственно.

* По-видимому, наблюдавшаяся нами ранее для растворов линейных тиоколов значительная деполяризация рассеяния [1] была частично обусловлена неполным исключением флюoresценции. Однако это не должно повлиять на полученные в [1] значения молекулярных весов, так как легко показать, что обычная поправка на деполяризацию может быть с небольшой погрешностью использована и для учета флюoresцентной деполяризации.

Таблица 2

Содержание циклических соединений и молекулярные веса цепной части полимера

Образец, №	Для всего полимера			Содержание циклов, вес. %	\bar{M}_n^r циклов	Цепная часть полимера			
	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{I}_n			\bar{M}_w^c	\bar{M}_n^c	\bar{I}_n	\bar{b}_n
3	495	1060	2,14	1,0	300	490	1085	2,21	0,21
4	1420	2160	1,52	5,3	320	1350	3200	2,38	0,38
5	1765	3000	1,70	4,0	400	1690	4170	2,47	0,47
6	765	1850	2,42	0	—	765	1850	2,42	0,42

При изучении МВР полисульфидных жидкых полимеров, однако, необходимо учитывать следующее обстоятельство. В процессе получения этих полимеров в результате их химической деструкции по дисульфидным связям, помимо основной реакции получения цепных полимеров с концевыми группами SH, протекает реакция внутримолекулярной циклизации, приводящая к образованию макроциклов в полимере [13]. Безусловно, наличие в полимере циклических соединений должно оказывать влияние на ширину МВР. Как было показано Флори, наличие в полимере циклических соединений приводит к существенному понижению его молекулярного веса и, следовательно, к расширению МВР [2]. Среднечисленная функциональность таких полимеров не характеризует фактическую разветвленность цепных макромолекул, будучи сильно заниженной из-за присутствия безфункциональных циклических молекул. Потери функциональных групп SH в процессе получения жидких тиоколов на всех стадиях синтеза не на-

Таблица 3

Сравнение расчетной ширины МВР с экспериментальными данными

Образец, №	\bar{M}_n всего полимера	\bar{M}_w всего полимера	\bar{M}_w/\bar{M}_n всего полимера	\bar{M}_w/\bar{M}_n цепной части	
				эксперимент	расчет по Штокмайеру
3	1060	3000	2,82	2,76	2,54
4	2160	7500	3,47	2,35	3,14
5	3000	12 200	4,06	2,92	3,78
6	1850	6700	3,62	3,62	3,45

блодается, на что указывает полное соответствие экспериментальных величин среднечисленной функциональности цепной части полимера среднечисленной функциональности, рассчитанной по количеству введенного в полимер трифункционального мономера [10].

Для исследования функциональности и МВР цепной части полимера нами была определена весовая доля циклических соединений W^r методом жидкостной хроматографии [14] и их среднечисленные молекулярные веса \bar{M}_n^r . На основании этих данных были рассчитаны молекулярные и эквивалентные веса цепной части \bar{M}_n^c и \bar{M}_w^c по уравнениям

$$\bar{M}_n^c = \frac{W^r}{\frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{W^r}{\bar{M}_n^r}} \quad \bar{M}_w^c = \bar{M}_w(1-W^r)$$

(W^c — весовая доля цепной части), а из этих величин — функциональность и число узлов разветвления на молекулу (табл. 2).

На основании полученных величин \bar{b}_n по формуле Штокмайера были вычислены отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n для цепной части и сопоставлены с экспериментальными данными. Ширина МВР цепной части полимеров, содержащих 4 и 5% циклических соединений (табл. 3, образцы 4 и 5), оказалась значительно уже, чем рассчитанная по Штокмайеру. Это дало нам основание предполагать, что исследованные образцы были неравновесными. Действительно, дополнительное прогревание (100° в атмосфере аргона, 75 час.) образца полимера с $\bar{b}_n=0,47$ привело к повышению его вязкости без изменения среднечисленного и эквивалентного весов. Однако достичь равновесия нам не удалось, так как дальнейшее прогревание образца приводило к повышению вязкости, сопровождавшемуся увеличением \bar{M}_n . Увеличение молекулярного веса возможно обусловлено тем, что в процессе длительного нагревания имеет место полимеризация макроциклов по катионному механизму с образованием высокомолекулярных цепных молекул, которые могут вступать в реакцию обмена с разветвленными макромолекулами полимера [15].

Таким образом, исследованные разветвленные жидкие тиоколы, содержащие ~5% циклических соединений, характеризуются широким и, по-видимому, неравновесным молекулярно-весовым распределением. Образцы 3 и 6, не содержащие заметных количеств циклических соединений, имели МВР, близкое к теоретическому.

Полученные результаты, возможно, связаны с влиянием циклических соединений на установление равновесного МВР. Этот вопрос, однако, требует специального исследования.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
29 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Т. П. Насонова, Е. П. Пискарева, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 567, 1967.
2. P. J. Flory, *Principles Polymer Chemistry* Ithaca, N. Y., 1953.
3. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
4. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, **35**, 713, 1966.
5. Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Ф. Б. Новоселок, Каучук и резина, 1971, № 2, 35.
6. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., **B10**, 147, 1968.
7. А. И. Шатенштейн, Ю. И. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. У. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
8. Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, «Мир», 1965, стр. 197.
9. R. H. Gobran, M. B. Berenbaum, *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, N. Y., 1969, v. II, p. 805.
10. Р. А. Шляхтер, Т. П. Насонова, Н. П. Апухтина, В. Н. Соколов, Высокомолек. соед., **B14**, 32, 1972.
11. W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **12**, 125, 1944.
12. В. А. Гречановский, Успехи химии, **38**, 2194, 1969.
13. Т. П. Насонова, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, И. Ю. Церетели, Г. П. Кондратенков, Высокомолек. соед., **B13**, 635, 1971.
14. A. H. Muenker, D. E. Hudson, *J. Macromolec. Sci.*, **A3**, 1465, 1969.
15. F. Lautenschleger, R. T. Woodheur, *Cyclic Monomers*, Ed. K. Frisch, New York — London, 1972.