

4. В. И. Кленикова, М. И. Лобач, В. А. Корнер, Докл. АН СССР, 217, 352, 1974.
  5. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289, 1966.
  6. М. Шеарц, Анионная полимеризация, гл. 8, «Мир», 1972.
  7. J. A. Pople, M. S. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4253, 1967.
  8. L. Andrews, J. Chem. Phys., 47, 4834, 1967.
  9. S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingworth, Macromolecules, 5, 389, 1972.
  10. V. Sgonnik, E. Schadrina, K. Kalninsch, B. Erussalimsky, Makromolek. Chem., 174, 81, 1973.
  11. D. J. Worsgold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 42, 2884, 1964.
  12. J. Roovers, S. Bywater, Macromolecules, 1, 328, 1968.
  13. W. Gebert, J. Hinz, H. Sinn, Makromolek. Chem., 144, 97, 1971.
  14. R. Ohno, Y. Tanaka, M. Kawakami, Polymer J., 4, 56, 1973.
  15. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. Stewart, J. Chem. Soc., Dalton, 8, 838, 1973.
- 

УДК 541.64:547.315

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАДИКАЛЬНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЕЙ НА АЗОНИТРИЛЬНЫХ ИНИЦИATORAХ

*В. И. Валуев, Т. С. Дмитриева, Н. Н. Тризна,  
Р. А. Шляхтер*

Известно, что процессы передачи цепи при полимеризации диеновых мономеров с применением азодинитрильных инициаторов протекают в незначительной степени [1, 2]. Действительно, при фракционировании по функциональности с помощью ступенчатой экстракции с активной насадкой было установлено, что олигобутадиены с гидроксильными и карбоксильными группами, полученные в процессе радикальной полимеризации на азодинитрильных инициаторах, являются бифункциональными и практически не содержат моно- и полифункциональных фрагментов [3, 4]. Однако окончательно решенным этот вопрос считать нельзя, так как ранее примененный метод фракционирования не позволял выделить из полимера незначительное количество как моно-, так и трифункциональных молекул.

В настоящей работе, благодаря сочетанию методов жидкостной адсорбционной хроматографии (ЖАХ) и гель-проникающей хроматографии (ГПХ), проведено детальное исследование распределения по типам функциональности (РТФ) указанных выше олигодиенов и определено содержание в них молекул с функциональностью 1 и 3.

Фракционирование олигомеров по функциональности проводили методом адсорбционной хроматографии; в качестве адсорбента использовали силикагель АСК. Методика фракционирования описана в работе [5]. В качестве элюента использовали смесь растворителей, основным компонентом которых являлся хлороформ\*. Элюентные кривые, полученные при фракционировании олигобутадиенов с гидроксильными и карбоксильными группами, а также составы элюента, использованные в этих опытах, приведены на рис. 1. Фракции, соответствующие трем зонам элюентной кривой, объединяли; функциональность объединенных фракций определяли путем измерения среднечисленной молекулярной массы  $\bar{M}_n$  и содержания функциональных групп. При этом было установлено, что фракция 1 содержит только монофункциональные молекулы, 1 – бифункциональные, а 3 – представляет собой смесь би- и трифункциональных молекул со среднечисленной функциональностью  $f_n > 2$ .

С целью получения максимальной информации о молекулярных параметрах фракций, выделенных фракционированием по функциональности, нами был применен метод ГПХ. Гель-хроматограммы, снятые на приборе «Уотерс» (модель 200), показали, что фракции, соответствующие зонам I и II, имеют унимодальное ММР и явля-

\* Хлороформ содержал ~1% этанола в качестве стабилизатора.

ются однокомпонентными по функциональности. Их  $\bar{M}_n$ , рассчитанная по данным ГПХ, соответствует  $\bar{M}_n$ , определенной методом эзбулиоскопии. Следует специально подчеркнуть, что фракция, выделенная при фракционировании на силикагеле в зоне III, представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из бифункциональных молекул с очень низкой молекулярной массой и узким ММР и высокомолекулярного компонента, содержащего исключительно трифункциональные молекулы (рис. 2). Применение метода ГПХ при анализе фракций, выделенных в процессе адсорбционной хроматографии, позволило рассчитать как мольные долиmono-, би- и трифункциональных молекул в полимере, так и их весовые доли. Кроме того, этот прием позволил рассчитать  $\bar{M}_n$  компонентов различной функциональности, содержащихся в полимере. Сочетание адсорбционной хроматографии и ГПХ существенно

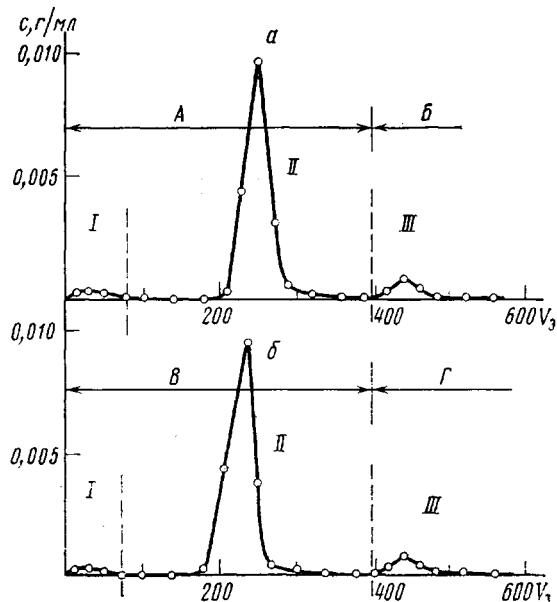


Рис. 1. Элюентные кривые фракционирования по функциональности олигобутадиенов с гидроксильными (a) и карбоксильными (b) группами; с — концентрация полимера в элюенте,  $V_3$  — объем элюента; A — хлороформ, B — 80% хлороформа + 20% этанола, В — 99,3% хлороформа + 0,7% ацетона, Г — 70% хлороформа + по 15% ацетона и этанола

повышает точность определения РТФ олигомеров и, в частности, точность определения доли трифункциональных молекул. Следует отметить, что в литературе описаны попытки сочетать оба метода для определения РТФ олигомеров [6, 7]. Однако, по нашему мнению, в указанных работах не были оптимально реализованы достоинства каждого метода.

В общем случае при исследовании РТФ можно сочетать методы ЖАХ и ГПХ двумя способами. При нешироких ММР олигомера следует сначала проводить разделение по функциональности методом ЖАХ; при этом вследствие гель-эффекта можно получить двухкомпонентные фракции, разделение которых осуществимо с помощью ГПХ. В случае широкого ММР олигомера можно использовать ГПХ в прерывистом режиме; затем полученные фракции подвергаются фракционированию по функциональности. В настоящей работе использован первый способ, так как исследованные олигомеры имеют сравнительно неширокое ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,4-1,5$ ).

В таблице приведена характеристика исследованных олигомеров и результаты определения их РТФ. Мольное содержание монофункциональных молекул в олигомерах, как правило, превышает долю трифункциональных; это можно объяснить тем обстоятельством, что трифункциональные фрагменты возникают только в результате передачи цепи на полимер, а монофункциональные могут образовываться благодаря процессам передачи цепи по трем вариантам: на полимер, на мономер и на растворитель. Молекулярные массы фрагментов различной функциональности закономерно

**РТФ олигобутадиенов с OH и COOH-группами**

Фрагмент инициатора	Содержание OH(COOH) -групп, %	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	РТФ 1—2—3		$\bar{f}_n$ (по РТФ)	$\bar{M}_n$ компонентов 1—2—3	$\bar{\rho}$	$k_{\pi}/k_u$
				вес. %	мол. %				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \sim\sim \end{array}$	1,70	2060	1,44	1,5—96,5—2,0	7,4—90,8—1,8	1,95	430—2100—2400	0,018	0,020
	1,60	2150	1,49	1,2—96,9—1,9	5,6—93,1—1,3	1,96	500—2400—3300	0,013	0,017
	1,40	2450	1,47	2,2—94,0—3,8	6,3—90,9—2,8	1,97	850—2700—3300	0,028	0,031
	1,22	2900	1,45	1,6—95,6—2,8	3,5—94,1—2,4	1,99	1300—2900—3500	0,024	0,027
	1,09	3030	1,45	1,4—96,8—1,8	7,1—91,5—1,4	1,94	600—3200—4000	0,014	0,018
	0,90	3760	1,44	2,6—95,6—1,8	5,8—92,8—1,4	1,96	1600—3700—4600	0,014	0,025
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2-\text{C} \sim\sim \\   \\ \text{CH} \end{array}$	2,87	3140	1,50	0,7—94,7—4,6	4,4—93,7—1,9	1,98	530—3400—9000	0,019	0,025
	2,80	3220	1,38	0,5—95,6—3,9	5,2—91,5—3,3	1,98	320—3400—4000	0,033	0,031
	1,48	6090	1,49	0,7—95,8—3,5	2,1—95,1—2,8	2,01	1900—6000—7200	0,028	0,027

радикальной олигомеризации, в соответствии с которым можно предполагать, что при стационарности процесса  $M_1 \approx 0,5M_2$ ,  $M_3 \approx 1,5M_2$ . Однако в данном случае соотношения несколько другие, по-видимому, вследствие того, что олигомеры были получены при высоком соотношении инициатор: мономер, и реакции обрыва и передачи цепи осуществлялись преимущественно первичными радикалами. Кроме того, полимеризацию проводили до сравнительно высокой конверсии мономера (40–60%).

Полученные результаты позволяют по найденной доле трифункциональных молекул определить среднее число разветвлений в молекуле олигомера  $\bar{r}$ , а по величине  $\bar{r}$  рассчитать соотношение констант скорости передачи цепи на полимер  $k_p$  и инициирования  $k_i$ . Расчет  $k_p/k_i$  проводили аналогично описанному в работе [8]. Величины  $k_p/k_i$  находятся в пределах 0,017–0,031, что свидетельствует о чрезвычайно малой активности в реакциях передачи цепи на полимер первичных радикалов, образующихся при распаде азодинитрильных инициаторов.

Таким образом, сочетание методов ЖАХ и ГПХ позволяет с высокой точностью определить РТФ олигобутадиенов с функциональными группами и выяснить некоторые закономерности механизма процесса олигомеризации.

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

Поступила в редакцию  
15 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Т. Н. Куреньгина, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 311.
2. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 469.
3. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Б. Белов, Высокомолек. соед., Б13, 711, 1971.
4. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Л. Павлова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., А15, 2728, 1973.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Т. С. Дмитриева, И. Б. Цветковский, Ж. аналит. химии, 30, 1235, 1975.
6. R. D. Law, J. Polymer Sci., 9, A-1, 589, 1971.
7. M. S. Chang, D. M. French, P. L. Rogers, J. Macromolec. Sci., A7, 1727, 1973.
8. Е. Н. Баранцевич, В. П. Картаев, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Докл. АН СССР, 225, 101, 1975.

УДК 541.64:532.77

#### ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИАРИЛАТА

**С-С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Н. В. Климанова,  
С. Н. Салазкин**

Как отмечалось в обзоре о карбовых полимерах [1], в настоящее время актуальной становится задача изучения возможности переработки термостойких полимеров из растворов и, следовательно, как первый этап – исследования свойств растворов.

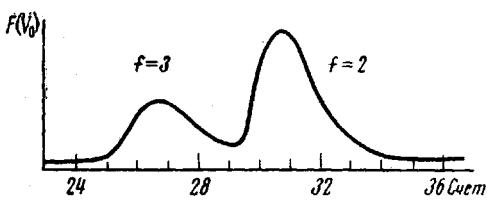


Рис. 2. Гель-хроматограмма фракции, соответствующей зоне III элюентной кривой