описанных в [1]. AcOMe марки ч.д.а. высушивали при температурах: AcOLi – 105°, AcONa – 120°, AcOK и AcOCs – 150° до содержания влаги <0,1% и запаивали в тонкостенных стеклянных ампулах.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию 5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *З. Н. Медведь, Н. А. Старикова, О. Г. Тараканов, А. К. Житинкина,* Высокомолек. соед., *Б19*, 76, 1977.
2. *В. А. Рабинович, З. Я. Хавин,* Краткий химический справочник, «Химия», 1977, стр. 22.
3. *В. И. Словецкий, А. Ф. Баскакова,* Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1484.
4. *К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий,* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», 1968, стр. 80.
5. *П. А. Скабичевский,* Ж. физ. химии, *49*, 181, 1975.
6. *И. Смид,* Успехи химии, *42*, 799, 1973.
7. *Дж. Спайс,* Химическая связь и строение, «Мир», 1966, стр. 86.
8. *З. Н. Медведь, Н. А. Старикова, А. К. Житинкина, О. Г. Тараканов, Н. А. Толстых,* Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1976, вып. 18, стр. 39.

---

УДК 541.64 : 539.199 : 532.72 : 543.422.23

# ИЗУЧЕНИЕ САМОДИФФУЗИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРЕ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

***Пименов Г. Г., Стежко А. Г., Азанчеев Н. М., Скирда В. Д.***

Диффузионные процессы в растворах определяются подвижностью смешиваемых компонент и их взаимной совместимостью. Непосредственной характеристикой подвижности являются коэффициенты самодиффузии $D$. Исследованию диффузионного переноса молекул растворителя посвящено большое количество работ, в то же время самодиффузия макромолекул в концентрированных растворах, где проявляется сильное межцепное взаимодействие, еще недостаточно изучена как в теоретическом, так и в экспериментальном отношениях.

В данной работе представлены результаты исследования методом ЯМР самодиффузии ПС различной молекулярной массы в $CCl_4$ при 30°.

Концентрацию $c$ исследуемых растворов меняли от 2,5 до 30 *г/дл*. Фракции со средневязкостными молекулярными массами $M_v \cdot 10^{-3} = 25$, 40, 100, 220 и 360 были получены методом дробного осаждения из 2%-ного раствора блочного ПС радикальной полимеризации и промышленного суспензионного ПС. В качестве растворителя использовали бензол, осадителем служил метанол. Выделенные фракции высушивали вначале из замороженного состояния при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ *тор*, а затем при 100° и том же давлении. Исследуемые растворы готовили непосредственно в ампулах, а их концентрацию определяли взвешиванием после запаивания ампул. Перед измерениями образцы выдерживали в течение 3 час. при 80°.

Коэффициенты самодиффузии измеряли на импульсном ЯМР-спектрометре [1] методом импульсного градиента магнитного поля [2] и вычисляли по формуле

$$\ln [A(g)/A(0)] = -D \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3), \quad (1)$$

где $\gamma$ — гиромагнитное отношение протона, $A(g)$ и $A(0)$ — амплитуда эхо-сигналов после 90—180° радиочастотных импульсов при наличии и отсутствии прямоугольных импульсов градиента магнитного поля амплитудой $g$ и длительностью $\delta$. Время $\Delta$ между импульсами градиента магнитного поля меняли в зависимости от времени поперечной релаксации образцов от 7 до 15 *мсек*, длительность $\delta$ — от 4 до 8 *мсек*. Максимальное значение амплитуды импульсных градиентов магнитного поля равно 200 *гс/см*. Точность измерений коэффициентов $D$ в наиболее неблагоприятных условиях равна 20%. Температура в объеме образца (~ 1 *см*³) отличалась не более чем на 0,1° при 30°.

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии макромолекул ПС различной молекулярной массы $M$ в четыреххлористом углероде показаны на рис. 1. Видно, что для низкомолекулярных фракций $M \leqslant 40 \cdot 10^3$ практически сохраняется линейная зависимость $\lg D$ от $c$ в исследуемой области концентраций. С увеличением $M$ линейность этих зависимостей нарушается, однако и в этом случае для малых концентраций изменение $\lg D$ также может быть аппроксимировано линейным участком. Аналогичное поведение коэффициентов самодиффузии полиэтиленоксида и полиметилсилоксана в растворах было получено в работе [3].

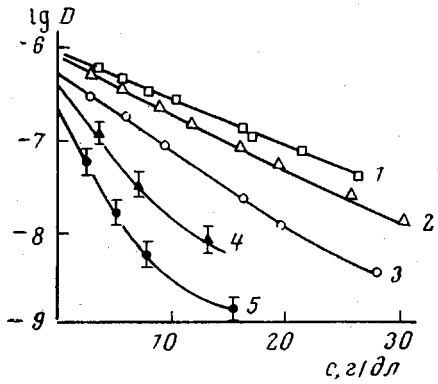


Рис. 1

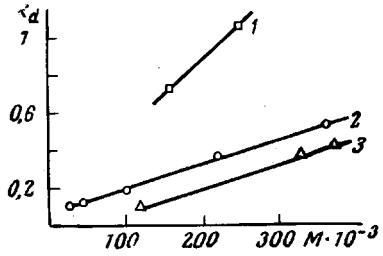


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента самодиффузии макромолекул ПС в $CCl_4$ различной молекулярной массы $M \cdot 10^{-3} =$ $= 25$ (*1*), 40 (*2*), 100 (*3*), 220 (*4*) и 360 (*5*) при 30°

Рис. 2. Зависимость параметра $k_d$ от $M$ для растворов ПС в толуоле [5] (*1*), четыреххлористом углероде (*2*) и метилэтилкетоне [5] (*3*)

Рис. 3. Зависимость коэффициентов самодиффузии ПС в $CCl_4$ от молекулярной массы при $c = 10$ *г/дл*

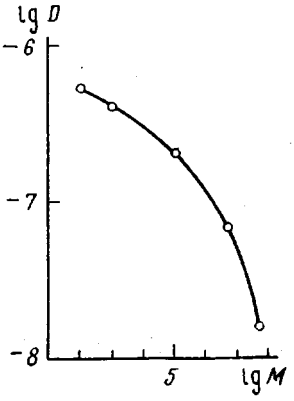


Рис. 3

Таким образом, уменьшение $D$ в области достаточно малых концентраций можно описать при помощи экспоненциальной зависимости

$$D = D_0 \exp(-k_d c) = kT/f_0 \exp(k_d c), \qquad (2)$$

где $k$ — постоянная Больцмана, $T$ — температура, $D_0$ — коэффициент самодиффузии, а $f_0$ — коэффициент поступательного трения макромолекул при бесконечном разбавлении. Постоянная $k_d$, характеризующая скорость изменения коэффициентов самодиффузии с ростом концентрации и начальный наклон концентрационных кривых на рис. 1, зависит от молекулярной массы полимера.

Соотношение (2) в области малых значений $k_d c$ согласуется с известным выражением для концентрационной зависимости коэффициента поступательного трения макромолекул в разбавленных растворах, для которых $[\eta] c < 1$ ($[\eta]$ — характеристическая вязкость) [4]

$$f = f_0 (1 + k_d c + \ldots) \qquad (3)$$

Действительно, если знаменатель выражения (2) разложить в ряд по степеням $k_d c$ и ограничиться первым членом разложения, то получим уравнение, совпадающее с выражением (3) и справедливое только для разбавленных растворов, когда $k_d c < 0{,}1$. Так, для фракции с $M = 40 \cdot 10^3$ $k_d = 0{,}13$ и соотношение (3) правильно передает концентрационную зависимость коэффициента поступательного трения для концентрации $c \sim 1$ *г/дл*. В более концентрированных растворах изменение коэффициентов $f$ или $D$ от $c$ описывается экспоненциальной зависимостью. Верхняя граница концентрационной области, в которой сохраняется такая зависимость, определяется, как видно из рис. 1, молекулярной массой фракции.

Согласно гидродинамической теории Ямакава [5], коэффициент $k_d$ в выражении (3) зависит от качества растворителя, молекулярной массы полимерной молекулы и для гибкоцепных макромолекул с достаточно большой степенью полимеризации может быть представлен в виде

$$k_d = \lambda A_2 M, \tag{4}$$

где $A_2$ — второй вириальный коэффициент, а $\lambda$ — параметр, зависящий главным образом от эффективного исключенного объема сегмента, принимает значения от 1,345 для θ-растворителя до 1,1 для хорошего растворителя. Полученные в данной работе численные значения константы $k_d$ даны на рис. 2 в виде зависимости $k_d$ от $M$ и сравниваются с рассчитанными в работе [5] значениями этого коэффициента для растворов ПС в толуоле (хороший растворитель) и метилэтилкетоне (плохой растворитель) при 25°. График зависимости параметра $k_d$ от молекулярной массы для растворов ПС в $CCl_4$ занимает промежуточное место между аналогичными зависимостями для растворов в толуоле и метилэтилкетоне, что вполне объяснимо, поскольку значение $k_d$ пропорционально величине $A_2$, зависящей от качества растворителя. Если же о качестве растворителя судить по параметрам растворимости [6], то рассматриваемые растворители располагаются в ряду толуол — четыреххлористый углерод — метилэтилкетон.

Из рис. 1 может быть построена зависимость $\lg D$ от $\lg M$ при произвольно выбранной концентрации. На рис. 3 для концентрации $c = 10$ *г/дл* построена зависимость, которая описывается уравнением

$$D = K \cdot M^{-\beta},$$

где $K$ и $\beta$ — величины, зависящие от концентрации, а $\beta$ еще и от молекулярной массы. Подобные зависимости наблюдаются для наибольшей ньютоновской вязкости концентрированных растворов гибкоцепных полимеров и, в частности, ПС [7], для которых параметр $\beta$ принимает значения от 0,5 до 3,4, причем наблюдается постепенное увеличение параметра $\beta$ с ростом $M$, а предельное значение $\beta = 3{,}4$ для концентрации 10 *г/дл* достигается при $M \gtrsim 10^6$. Полученные из графика зависимости $\lg D$ от $\lg M$ (рис. 3) значения $\beta$ лежат в интервале от 0,72 до 2,9 при изменении $M$ от $25 \cdot 10^3$ до $360 \cdot 10^3$. Эти результаты указывают на одинаковую зависимость коэффициента самодиффузии и наибольшей ньютоновской вязкости растворов от молекулярной массы, что, по-видимому, и следовало ожидать, поскольку наибольшая ньютоновская вязкость определяется подвижностью полимерных цепей в системе.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Д. Скирда, А. Г. Стежко, Г. Г. Пименов*, Приборы и техника эксперимента, 1976, № 3, 131.
2. *E. O. Steiskal, J. E. Tanner*, J. Chem. Phys., *42*, 288, 1965.
3. *J. E. Tanner, Kang-Jen Lin, J. E. Anderson*, Macromolecules, *4*, 586, 1971.

4. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель*, Структура макромолекул в растворах. «Наука», 1964, стр. 380.
5. *H. Yamakawa*, J. Chem. Phys., *36*, 2995, 1962.
6. *Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский*, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 424.
7. *S. Onogi, T. Masuda, N. Miyanaga, Y. Kimura*, J. Polymer Sci., *5*, *A-2*, 899, 1967.

---

УДК 541.64:547(538.141+241)

# О МЕХАНИЗМЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛДИХЛОРФОСФИНА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НИТРИЛОВ

***Рафиков С. Р., Казакова Н. Д., Ирискина Л. Б.***

В последнее время возрос интерес исследователей к фосфорорганическим мономерам и полимерам, как наиболее перспективным антипиренам полимерных материалов. При сополимеризации производных трехвалентного фосфора с винильными мономерами под действием радикальных инициаторов можно получать сополимеры, содержащие атомы фосфора в главной цепи макромолекул, обладающих пониженной горючестью и рядом других ценных свойств [1, 2]. Найдены константы относительной реакционной способности и исследованы некоторые кинетические закономерности реакции сополимеризации арилдихлорфосфинов с дивинилом [3], фенилдихлорфосфина (ФДФ) с метилметакрилатом [4] и стиролом [5]. Эффективными инициаторами сополимеризации являются азонитрилы. В работе [6] предполагается, что начальный акт инициирования происходит за счет взаимодействия цианизопропильного радикала с арилдихлорфосфином, возможно, с частичным переносом заряда. Однако детальных исследований по механизму таких реакций нет.

Настоящая работа посвящена выяснению некоторых особенностей реакции сополимеризации ФДФ и стирола в присутствии ДАК, а также других нитрилов, не способных в обычных условиях распадаться на свободные радикалы.

ФДФ получали по методике [7], дважды перегоняли в токе аргона при 82,5°/5 *тор*; $n_D^{20}$ 1,5945; хранили в запаянных ампулах.

Стирол очищали от стабилизатора обычным способом [8], сушили над $CaCl_2$ и $CaH_2$, дважды перегоняли в вакууме при 56°/36 *тор*, $n_D^{20}$ 1,5460. ДАК дважды перекристаллизовывали из ацетона, сушили в вакууме до постоянного веса, т. пл. 100–101°.

Нитриды тщательно высушивали и перегоняли над $P_2O_5$: ацетонитрил 80°/692 *тор*, $n_D^{20}$ 1,3440; бензонитрил 188°/692 *тор*, $n_D^{20}$ 1,5250; динитрил адипиновой кислоты 182°/20 *тор*, $n_D^{20}$ 1,4598; терефталонитрил очищали многократной перекристаллизацией из этилового спирта, т. пл. 222°.

Четыреххлористое олово перегоняли над $P_2O_5$ при 108°/698 *тор*. Хлористый водород получали по методике [9].

Сополимеризацию ФДФ со стиролом (30 : 70 мол.%) проводили в массе при 60° в присутствии 1,5 мол.% инициатора. Начальную кинетику изучали дилатометрическим методом.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Hitachi в очищенном гептане при концентрации $10^{-3}$–$10^{-4}$ *моль/л*.

ЭПР-спектры записывали на приборе РЭ-1301. Концентрация ДАК в растворе исходных мономеров составляла 2%.

ПМР-спектры снимали на приборе НМ-100-3Н в дейтерированном ацетоне. Внутренним эталоном служил тетраметилсилан.

Ранее нами было показано, что сополимеризация инициируется значительными количествами ДАК, и порядок по инициатору больше 0,5 [10]. Отклонение от идеальной кинетики свободнорадикальной полимеризации можно объяснить ингибирующим действием ФДФ [11, 12] и образованием промежуточных комплексных соединений между инициатором и одним из