

(90 : 10), а на основе 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена и терефталоилхлорида остается в реакционной среде до выпадения 1–1,5 мин.: оба получены в присутствии, например, анионита АВ-17-10П с довольно высокой логарифмической вязкостью – 0,75 и 1,05 соответственно (таблица). Вязкость же полимера на основе 4,4'-диаминодифенилметана и изофталоилхлорида, выпадающего при синтезе в тех же условиях в осадок мгновенно – 0,27. Таким образом, настоящая работа показала возможность успешного использования ионитов при синтезе высокомолекулярных полиамидов в растворе.

**Исходные вещества.** *m*-Фенилендиамин – ч.д.а.; 4,4'-диаминодифенилоксид – МРТУ № 6-09 № 2665-65; изофталоилхлорид –  $T_{\text{пл}}=43,8^{\circ}$ ; 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорен марки ч.– перекристаллизовывали дважды из хлорбензола. Товарные аниониты промывали 5%-ным водным раствором HCl, дистиллированной водой, 5%-ным водным раствором NaOH и снова водой. К полученным таким образом анионитам добавляли TГФ до получения 10%-ного водного раствора и выдерживали в нем аниониты не менее 24 час. перед синтезом.

**Синтез полимеров** проводили в стеклянном реакторе с ребрами и мешалкой. К диамину, растворенному в ТГФ и воде, и аниониту при перемешивании ( $n=2000 \text{ об}/\text{мин}$ ) добавляли раствор дихлорангидрида в ТГФ и проводили синтез в течение 10 мин. Концентрация мономеров – 0,2 моль/л. При изучении зависимости вязкости полимеров от концентрации анионита температура синтеза была 20°, от типа анионита 10°. В последнем случае отношение ионогенных групп анионита (в расчете на статическую обменную емкость по паспортным данным) к выделяющемуся HCl было равно трем.

**Отделение полимеров** после синтеза от анионитов проводили следующим образом. Если полимер после синтеза находился в растворе, то анионит отделяли фильтрованием, растворитель испаряли в течение 10 час. при 20° и еще 2 часа при 100°. Если полимер находился после синтеза в виде осадка, то к реакционному раствору добавляли воду. Полимер, который образовывал верхний слой, отделяли фильтрованием и сушили в течение 10 час. при 100°. Логарифмическую вязкость полимеров определяли при 25° в 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (при концентрации 0,5 г на 100 мл).

Всесоюзный научно-исследовательский  
инstitut sinteticheskikh smol

Поступила в редакцию  
29 IX 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Б. Соколов*, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
2. *П. В. Морган*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
3. *В. И. Логунова, Л. Б. Соколов*, Высокомолек. соед., *Б14*, 772, 1972.
4. *А. А. Лурье*, Сорбенты и хроматографические носители, Справочник, «Химия», 1972.
5. *Ф. Гельферих*, Иониты, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 435.

УДК 541(64+24):532.77

#### РАВНОВЕСНОЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ПОЛИМЕРА В ХОРОШЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

*Ерухимович И. Я.*

Широко распространено мнение, основанное на результатах работы [1], что равновесное ММР в разбавленном растворе полимера в хорошем растворителе является более широким, чем экспоненциальное распределение Флори. К сожалению, вполне правильный расчет работы [1] выполнен в рамках флориевской теории набухания цепей, которая, как показано в [2], дает неверный знак для вклада объемного взаимодействия звеньев цепи в ее свободную энергию и потому является ошибочным. Точный расчет, проведенный в работе [3], показал, что для растворов с не очень боль-

шим значением  $P_n$  имеет место не расширение, а сужение равновесного ММР (по сравнению с флориевским) с ростом  $P_n$ .

Здесь мы приведем результаты, полученные с помощью современных методов теории фазовых переходов [4, 5] для растворов сильно набухших цепей. Для достаточно больших значений  $P_n$  равновесное ММР принимает вид

$$N_l = N(\gamma P_n^{-1})^{l/2} (1 - \gamma P_n^{-1})^l \quad (1)$$

$$P_w: P_n = (\gamma + 1): \gamma, \quad (2)$$

где  $N_l$  — число  $l$ -меров,  $N = \sum_{l=1}^{l=\infty} N_l$ ,  $P_n = \sum l N_l / N$ ,  $P_w = \sum l^2 N_l / \sum l N_l$ ,

$\gamma$  — постоянная, вычисленная в следующих случаях: а) если ММР как линейных цепей, так и циклов определяется условиями их химического равновесия друг с другом,  $\gamma \approx 1,22$  [4, 5]; б) если ММР линейных цепей является равновесным, а образование циклов в растворе полностью подавлено,  $\gamma \approx 1,18$  [6]; в) если ММР цепей и распределение циклов по размерам являются равновесными, но полное число циклов каким-либо способом поддерживается на уровне, в  $n$  раз превышающем их равновесное число,  $\gamma \rightarrow 2$ . Подстановка этих значений  $\gamma$  в уравнение (2) дает

$$(P_w/P_n)_a \approx 1,82; \quad (P_w/P_n)_c \approx 1,85; \\ (P_w/P_n)_b \rightarrow 1,5 \quad (3)$$

Во всех этих случаях, наиболее вероятен из которых первый, равновесное ММР разбавленного раствора полимера в хорошем растворителе сужается по сравнению с флориевским.

Научно-исследовательский институт  
по биологическим испытаниям  
химических соединений

Поступила в редакцию  
21 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аль. Аль: *Берлин, А. А. Сайдян, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., A11, 1893, 1969.
2. J. des Clotzeaux, J. Phys., 31, 715, 1970.
3. И. Я. Ерхимович, Высокомолек. соед., A19, 2388, 1977.
4. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, «Наука», 1975.
5. Г. Стэни, Фазовые переходы и критические явления, «Мир», 1974.
6. P. G. de Gennes, Phys. Letters, 38A, 332, 1972.

УДК 541(64+14):547.914

#### ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОГО ЭФИРА ЛУПИНИНА

Мирзахидов Х. А., Каримов А., Мусев У. Н.

Полимеры акриловых и метакриловых эфиров лупинина представляют интерес в качестве фармакологически активных соединений направленного действия. В частности, полиакрилоиллупинин выраженно сокращает время свертывания крови у подопытных животных и поэтому может найти применение в качестве полимерного гемостатического препарата. С целью получения фармакологически активных полимеров с заранее заданными свойствами необходимо изучить кинетику радикальной полимеризации соответствующего мономера.