

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДОВ МЕТОДОМ
СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ**

Билимова Е. С., Голубев В. М.

При исследовании ММР поли-4,4'-дифенилсульфонтерефталамида [1] и поли-3,3'-дифенилсульфонизофталамида [2] методом фракционного осаждения выявлено существенное различие в характере ММР. Первый из этих полисульфонамидов, обозначаемый далее 4Т, имеет узкое распределение с отношением средневесовой молекулярной массы к среднечисленной 1,4, второй, ЗИ — более широкое распределение с отношением $M_w/M_n \sim 2$, что характерно для наиболее вероятного распределения. Имеющиеся в литературе сведения по ММР ряда других полимеров, полученных низкотемпературной поликонденсацией в растворе, также указывают на существование как узких, так и широких распределений [3—5]. Были сделаны попытки теоретического обоснования имеющихся экспериментальных результатов [5—7], но полученные выводы довольно противоречивы. Таким образом, исследование полидисперсности этих полимеров имеет принципиальный интерес. При этом следует отметить, что подавляющее большинство экспериментальных данных о полидисперсности поликонденсационных полимеров получено лишь по фракционированию методами осаждения или растворения. Поскольку эти полимеры, как правило, сильно полярны и способны к образованию водородных связей, выбор той или иной системы растворитель — осадитель может оказывать сильное влияние на эффективность фракционирования [8]. Дополнительные осложнения могут возникнуть при фракционировании кристаллизующихся полимеров [9], к которым относится полисульфонамид 4Т [10]. Неудачный выбор системы растворителей может привести к искажению распределения и его сужению. Ясно поэтому, что для надежного подтверждения существующего экспериментального материала необходимо привлечение других, независимых методов анализа полидисперсности. С целью проверки данных по фракционированию в данной работе проведено изучение ММР указанных полисульфонамидов методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге.

Для исследования был выбран образец ЗИ и некоторые из его фракций с известной молекулярной массой, использованные в работе [2]. Образец 4Т получен на опытной установке ВНИИСС методом низкотемпературной поликонденсации по описанному способу [11].

Изучение скоростной седиментации проводили на аналитической ультрацентрифуге 3170 («МОМ», Венгрия), оснащенной оптической схемой Филпота — Свенссона, в бисекториальной кювете с верхним наслажданием при температуре $25 \pm 0.1^\circ$ и скорости вращения ротора 50 000 об./мин. Все измерения выполняли в ДМАА для четырех-шести концентраций раствора полимера в интервале 0,05—0,2 г/дл с последующей экстраполяцией к бесконечному разбавлению. ДМАА перегоняли под вакуумом. Диаграммы седиментации обрабатывали на горизонтальном компараторе «ИЗА-2», измеряя смещения максимума границы относительно линии мениска. Время начала седиментации находили из графика логарифма смещения границы в зависимости от времени [12], после чего диаграммы в увеличенном виде переносили на миллиметровую бумагу с помощью проектора и все дальнейшие расчеты выполняли по этому графику.

В ходе опытов было обнаружено сильное влияние диффузии для обоих исследованных нефракционированных образцов, что, вероятно, связано с довольно низкими значениями коэффициентов седиментации (рис. 1). С целью исключения эффекта диффузии на кажущееся распределение седиментационных коэффициентов S дифференциальные кривые, построенные для разных значений времени t , делили равноотстоящими вертикаль-

ными прямыми на 20–30 частей и узловые значения экстраполировали до пересечения с осью ординат на графике, по оси абсцисс которого отложена величина $1/X_m^2 t$ [12], где X_m – положение максимума градиентной кривой. Таким образом было выделено расширение только за счет полидисперсности (рис. 1, кривая 5).

Экстраполяцию к бесконечному разбавлению вели по обычной схеме [12], основываясь на интегральных кривых распределения седиментационной

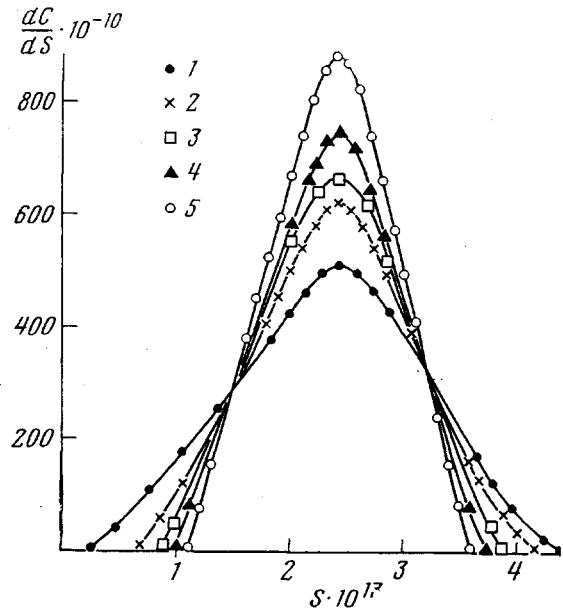


Рис. 1. Влияние диффузии на кажущееся распределение седиментационных коэффициентов образца 4Т; $c=0,05 \text{ г/дл}$

1 – 2800, 2 – 4000, 3 – 5200, 4 – 6400 сек.; 5 – бесконечное время (экстраполяция)

ных коэффициентов. При этом наблюдалась линейная зависимость $1/S$ в узловых точках от начальной концентрации раствора c .

Для перехода к ММР от распределения седиментационных коэффициентов использовали для образца 4Т формулу [13]

$$S_0 = 2,34 \cdot 10^{-2} M^{0,42}$$

Зависимость между константой седиментации S_0 и ММ для полиамида изофталевой кислоты и 3,3'-диаминодифенилсульфона нужно было установить. С этой целью были измерены величины S_0 для фракций поли-3,3'-дифенилсульфонизофталамида с известной ММ.

Номер фракции по работе	[2]	2	3	8	14	9	19	17
$S_0 \cdot 10^{13}$	4,4	3,5	3,3	2,8	2,6	2,5	2,2	
$M_w \cdot 10^{-3}$	360	240	175	130	110	82	79	

Путем построения зависимости $\lg S_0$ от $\lg M$ (рис. 2) нашли константы в уравнении для полисульфонамида ЗИ в ДМАА при 25°.

$$S_0 = 2,56 \cdot 10^{-2} M^{0,40}$$

Интегральные кривые ММР исследованных образцов показаны на рис. 3. Статистической обработкой этих кривых получены различные средние молекулярные массы – M_n , M_w и M_z (таблица). Из таблицы видно, что

исследованные образцы полисульфонамида имеют различные ММР, причем эти данные соответствуют указанным выше результатам фракционирования. Сужение распределения для полисульфонамида 4Т не удается объяснить за счет побочных реакций обрыва [5,6], так как в этом случае необходимо предположить, что при синтезе полисульфонамида ЗИ такой обрыв отсутствует. Однако это предположение вряд ли оправдано. Известно, например, что константа скорости ацилирования аминовmonoамидом дихлорангидрида изофталевой кислоты оказывается даже большей, чем

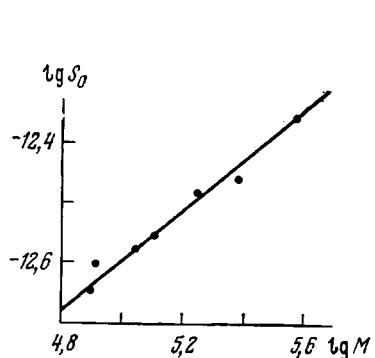


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg S_0$ от $\lg M$ поли-3,3'-дифенилсульфонизофталамида в ДМАА

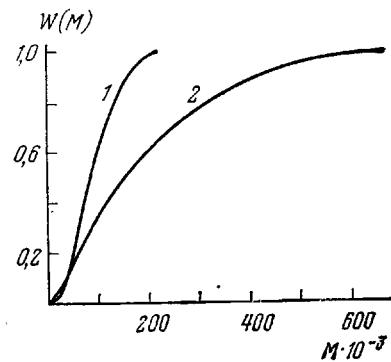


Рис. 3

Рис. 3. Интегральные кривые ММР полисульфонамидов 4Т (1) и ЗИ (2)

соответствующая константа для терефталевой кислоты [14]. Правда, отношение констант скоростей реакций первой и второй функциональных групп дихлорангидрида терефталевой кислоты с *n*-фенилендиамином равно 15, тогда как для дихлорангидрида изофталевой кислоты и *m*-фенилендиамина оно составляет около двух [14]. Но трудно ожидать, что это существенно уменьшит соотношение констант скорости роста и обрыва цепи в реакции *пара*-изомеров, особенно в случае полисульфонамидов, где использованы диамины с сульфогруппой между ароматическими ядрами, присутствие которой может заметно понизить эффект соседней функциональной группы по аналогии с дизоцианатами [15]. Поэтому различие в характере ММР этих полимеров скорее связано с термодинамическими факторами и качественно это вполне укладывается в существующие представления [7]. Действительно, полисульфонамид 4Т имеет

Молекулярно-массовые характеристики полисульфонамида

Образец	$[\eta]$, д.л./г	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	M_z/M_w
4Т	1,85	60	91	117	1,5	1,3
ЗИ	120	76	194	312	2,6	1,6

гораздо более жесткие цепи по сравнению с ЗИ [1, 2, 13], но с другой стороны известно, что для жестких стержней термодинамически равновесное распределение описывается формулой Пуассона. Это распределение значительно уже наиболее вероятного, которое в свою очередь является равновесным распределением для гибких цепей, если константа скорости роста цепи не зависит от ее длины [7]. В свете этих представлений становится вообще проблематичным рассмотрение кинетических уравнений:

поликонденсации без учета влияния длины цепи на константы скорости роста и обрыва жестких макромолекул, по крайней мере на ранней стадии процесса.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
25 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Данилова, В. М. Голубев, О. А. Ольховиков, Н. П. Самойлова, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., Б18, 194, 1976.
2. А. В. Красноперова, В. М. Голубев, Высокомолек. соед., Б21, 205, 1979.
3. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1308, 1970.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А13, 367, 1971.
5. Е. Д. Молодцова, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А16, 2183, 1974.
6. И. К. Некрасов, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 203, 1354, 1972.
7. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975, 26–34.
8. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, стр. 93.
9. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантона, «Мир», 1971, стр. 57.
10. Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., А11, 1491, 1969.
11. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. В. Иванов, С. С. Гитис, Е. П. Краснов, Г. А. Кузнецов, А. Г. Ушакова, Пласт. массы, 1967, № 6, 25.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 472.
13. Г. Е. Прозорова, А. В. Павлов, А. М. Щегинин, М. М. Иовлева, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б19, 750, 1977.
14. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А14, 2028, 1972.
15. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, 196.

УДК 541.64:547.245

ТЕТРА-(ТРЕТ.БУТИЛПЕРОКСИ)СИЛАН КАК ИНИЦИATOR ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Свешникова Т. Г., Случевская Н. П., Семчиков Ю. Д.,
Смирнова Л. А., Яблокова Н. В., Александров Ю. А.

Использование полифункциональных перекисей при полимеризации виниловых мономеров открывает новые возможности получения полимерных продуктов с высокой молекулярной массой [1,2].

Особый интерес представляют полиперекиси, содержащие различные по термоустойчивости перекисные группы, так как их применение позволяет простым способом синтезировать блок- и привитые сополимеры. Подавляющее большинство работ в этом направлении связано с использованием олигоэфирных перекисей [3–5].

В настоящей работе объектом исследования явилась кремнийорганическая полиперекись – тетра-(трет.бутилперокси) силан (ТБПС). Изучена инициирующая способность указанной перекиси и возможность использования ее для синтеза блок-сополимеров.

Мономеры сушили гидридом кальция и перед использованием стирол, 4-винилпироридин (ВП), бутилакрилат (БА) подвергали ректификации в вакууме, а метилметакрилат (ММА) – при атмосферном давлении. Чистоту мономеров определяли хроматографически. Содержание основного вещества составляло: БА – 99,5%, ВП – 99,8%, MMA и стирола – 99,9%. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим и термографическим методами [6]. Полимеры высаживали и доводили до постоянного веса в вакууме. Характеристические вязкости образцов ПММА и поли-4-винилпироридина (ПВП) определяли вискозиметрически в бензole [7] и абсолютном этаноле [8] соответственно. Синтез ТБПС проводили по методике, описанной в работе [9]. Термическое разложение в мономерах изучали ампульным методом [10]. Содержание перекисного кислорода определяли иодометрически [11].