

*бис-(4-аминофениловый эфир) гидрохинона, т. пл. 171–172°; бис-(4-аминофениловый эфир) ксилилена, т. пл. 145–146°; 1,3-бис-(4-аминофениловый эфир) пропана, т. пл. 127–128°; 1,4-бис-(4-аминофениловый эфир) бутана, т. пл. 144–146°; 4,4'-диамино-дифенилметан, т. пл. 88–89°; 4,4'-диаминодифенилсульфид, т. пл. 106°; *n*-фенилендиамин, т. пл. 140°; *m*-фенилендиамин, т. пл. 63°; бензидин, т. пл. 128°; бис-(4-аминофениловый эфир) пиридина, т. пл. 119–120°; 2,5-бис-(4'-(4-аминофенокси)фенил) оксадиазол-1,3,4, т. пл. 227–228°; 2,2'-бис-(*n*-аминофенокси)фенил)-5,5'-оксадибензимидазол, т. пл. 209–211°; 2,2'-бис-(*n*-(аминофенокси)фенил)-5,5'-оксадибензимидазол, т. пл. 248–250°.*

Синтез полимеров. На первой стадии синтеза полиимидов получали полиамиодикислоты (ПАК) в растворе ДМФ по стандартной методике. Циклизацию пленок толщиной 20–30 мкм проводили ступенчатым нагреванием до 360°. Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ [6]. Изучение термической стабильности полимеров проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kuckertz, Makromolec. Chem., 98, 101, 1966.
2. G. Greber, J. prakt. Chem., 313, 464, 1971.
3. J. R. Pratt, Sh. F. Thames, J. Organ. Chem., 38, 4271, 1973.
4. J. K. Gillham, Polymer Engng Sci., 13, 447, 1973.
5. R. Sroog, Macromolec. Rev., 11, 161, 1976.
6. А. П. Рудаков, П. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.

УДК 541.64:539.199

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ ЗВЕНЬЕВ МАКРОМОЛЕКУЛ И КОНСТАНТОЙ СКОРОСТИ ОБРЫВА В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кирич Ю. Э., Александрова Т. А., Вассерман А. М.

Важной стадией, влияющей на скорость радикальной полимеризации виниловых мономеров, на молекулярную массу и ММР полимера, является обрыв цепи, т. е. рекомбинация двух концевых макрорадикалов.

В теории радикальной полимеризации остается открытым вопрос о физических процессах, лимитирующих стадию обрыва [1–4]. Предполагается, что она контролируется либо поступательной диффузией макрорадикалов с перемещением их центров тяжести [1, 5], либо сегментальной подвижностью [6].

В настоящей работе установлена связь между поступательной подвижностью звеньев макромолекул карбоцепных полимеров и константой скорости обрыва в радикальной полимеризации.

Ранее была исследована динамика гибкоцепных макромолекул поли-4-винилпиридина в растворе методами тушения флуоресценции [7, 8] и спиновых меток [9]. На основании результатов этих исследований сложились следующие представления: в очень разбавленных растворах при концентрациях полимера $c_n < 1/[\eta]$ ($[\eta]$ — характеристическая вязкость, дл/г) изолированные клубки макромолекул встречаются настолько редко, что столкновения их звеньев не приводят к тушению флуоресценции метки, ковалентно связанной с цепью, за время жизни ее возбужденного состояния (~10 нсек) звеньями-тушителями другой цепи; они не приводят также и к уширению линий спектров ЭПР спин-мечены макромолекул.

В изолированной макромолекуле локальная плотность звеньев, т. е. их концентрация в малом элементе объема клубка возле выбранного мономерного звена, практически не зависит от молекулярной массы полимера и равна 0,3–0,4 моль/л, что в 4–6 раз превышает среднюю концентрацию звеньев в объеме всего клубка. Коэффициенты локальной поступательной

диффузии звеньев велики и всего лишь в 10—20 раз меньше, чем для низкомолекулярных аналогов в том же растворителе.

При $c_p > 1/[\eta]$ объем раствора полностью занят клубками макромолекул. В результате их взаимопроникновения возрастает число контактов звеньев разных макромолекул. При этом локальная плотность собственных звеньев макромолекулы почти не изменяется, а локальная плотность звеньев «чужих» макромолекул monotонно возрастает с увеличением концентрации полимера. Константа скорости внутримолекулярных столкновений

Константы скорости обрыва k_o при полимеризации

Полимер	Растворитель	Вязкость растворителя, спз	T, °C	$k_o \cdot \text{л.моль} \cdot \text{сек}^{-1}$	Литература
Поливинилацетат	Винилацетат	0,5	30	$2 \cdot 10^8$	[1]
Полиметилакрилат	Метилакрилат	0,6	30	$2,6 \cdot 10^8$	[1]
Полипарахлорстирол	Хлорстирол	0,9	30	$7,7 \cdot 10^7$	[1]
Полистирол	Стирол	0,8	25	$5,8 \cdot 10^7$	[10]
Поливинилпирролидон	Винилпирролидон	2,5	20	$6,5 \cdot 10^7$	[11]
Поли-4-винилпиридин *	Этанол	1,2	30	$2 \cdot 10^8$	[9]

* Константа скорости внутримолекулярных столкновений звеньев.

вений собственных звеньев близка к значению константы скорости столкновений между звеньями разных макромолекул.

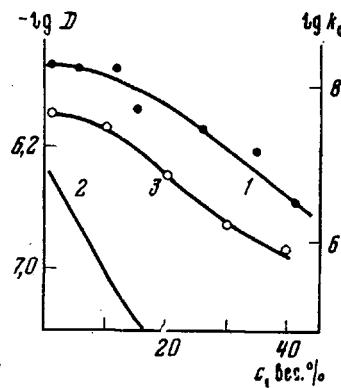
Сопоставим константы скорости внутримолекулярных столкновений звеньев с константами скорости рекомбинации макрорадикалов. В таблице даны константы скорости рекомбинации макрорадикалов большой молекулярной массы для некоторых виниловых мономеров при малых степенях превращения; приведена также константа скорости внутримолекулярных столкновений звеньев поли-4-винилпиридин, определенная методом спиновых меток. Видно, что константы скорости рекомбинации макрорадикалов отличаются не больше чем в 2—4 раза и близки к константе скорости внутримолекулярных столкновений звеньев в клубке. На этом основании можно сделать вывод, что межмолекулярные реакции макрорадикалов лимитируются не стадией диффузионного сближения клубка в растворе, а локальной поступательной подвижностью звеньев уже соединенных клубков двух макрорадикалов.

Вывод о том, что рекомбинация макрорадикалов лимитируется подвижностью звеньев, подтверждается также сравнением зависимостей константы скорости обрыва цепи и коэффициентов локальной поступательной диффузии звеньев D_n от концентрации полимера в растворе. Локальная поступательная подвижность звеньев поли-4-винилпиридина слабо зависит от концентрации полимера до 10—15 вес. % и лишь при больших концентрациях заметно уменьшается (рисунок, кривая 1). Аналогичная концентрационная зависимость наблюдается для констант скорости обрыва цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата при разной глубине полимеризации [2] (рисунок, кривая 2). Итак, увеличение концентрации полимера в растворе одинаковым образом влияет на константу скорости обрыва k_o и на локальную поступательную подвижность звеньев. Отметим, что коэффициент диффузии макромолекулы как целого в отличие от D_n и k_o резко уменьшается при повышении концентрации полимера (рисунок, кривая 2) [12]; поэтому изменением коэффициента диффузии всей макромолекулы нельзя объяснить концентрационную зависимость константы скорости обрыва цепи.

Таким образом, сопоставление локальной поступательной подвижности звеньев и констант скорости обрыва радикальной полимеризации позволяет сделать вывод, что рекомбинация макрорадикалов контролируется мелкомасштабным поступательным движением звеньев. Поэтому все те факторы,

которые влияют на локальную подвижность (химическое строение полимера, конформационное состояние цепи, вязкость растворителя и т. д.), должны также влиять на константу скорости обрыва в радикальной полимеризации. Результаты настоящей работы согласуются с представлениями, изложенными в работе [1], согласно которым рекомбинация макрорадикалов большой молекулярной массы контролируется локальной сегментальной подвижностью. По этой же причине k_0 не зависит от степени полимеризации в широком интервале молекулярных масс. Иными

Зависимости коэффициента локальной поступательной диффузии звеньев (1) (поли-4-винилпиридин в этаноле, 70° [9]); поступательной диффузии всей макромолекулы (2) (полистирол $M=1 \cdot 10^6$, в четыреххлористом углероде, 30° [12]) и константы скорости рекомбинации макрорадикалов (3) (полиметилметакрилат в метилметакрилате, 22,5° [2]) от концентрации полимера в растворе



словами, при достаточно высокой молекулярной массе макрорадикала сближение концевых активных групп определяется не диффузионным сближением макрорадикалов, а локальной молекулярной подвижностью звеньев в объединенном клубке рекомбинирующих макрорадикалов.

При радикальной полимеризации стационарная концентрация активных центров обычно не превышает 10^{-3} моль/л, и рассчитанное из этой величины среднее расстояние между ними во много раз превосходит размеры полимерных клубков. Кроме того, коэффициент поступательной диффузии всей макромолекулы ниже коэффициента поступательной диффузии звеньев (рисунок). Поэтому возникает вопрос, почему реакция обрыва лимитируется мелкомасштабной подвижностью звеньев, а не диффузией макромолекулы как целого.

Следует, однако, иметь в виду, что зарождение новой цепи возможно внутри клубка растущей макромолекулы, так как низкомолекулярные частицы инициатора обладают высокой поступательной подвижностью, значительно большей, чем подвижность всей цепи. Поэтому для рекомбинации нет необходимости перемещения всего макрорадикала на большие расстояния, а достаточно поступательной подвижности концевых звеньев.

Отметим, что локальная молекулярная подвижность определяет, по-видимому, не только скорости обрыва полимеризации, но и скорости и характер других процессов с участием макромолекул; сшивание полимерных цепей и образование сеток, кристаллизацию из раствора и расплава и др.

Авторы благодарят А. Л. Бучаченко, Ю. Я. Готлиба и А. Ю. Шаурова за обсуждение работы и полезные критические замечания.

Институт химической физики
АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологии кровезаменителей
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
15 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *Х. С. Багдасарьян*, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 128.
2. *Дж. Оудиан*, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 236.
3. *Ал. Ал. Бердин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколопян*, Кинетика полимеризационных процессов, «Химия», 1978, стр. 178.
4. *А. Ю. Шаулов*, Тезисы III Всесоюзной конференции по диффузионным явлениям в полимерах, Рига, 1977.
5. *А. Ю. Шаулов, А. В. Шапиро, А. Г. Склярова, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Э. Г. Розанцев, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., A16, 2680, 1974.
6. *А. Норт*, В кн. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, «Мир», 1977, стр. 162.
7. *Ю. Э. Кирш, Н. Р. Павлова, В. А. Кабанов*, Докл. АН СССР, 218, 863, 1974.
8. *Ю. Я. Готлиб, Н. Р. Павлова, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., A19, 1150, 1977.
9. *А. М. Вассерман, Т. А. Александрова, Ю. Э. Кирш*, Высокомолек. соед., A22, № 2, 1980.
10. *I. Hughes, A. M. North*, Trans. Faraday Soc., 60, 960, 1964.
11. *В. А. Агасандян, Э. А. Гросман, Х. С. Багдасарьян, А. Л. Литманович, В. Я. Штерн*, Высокомолек. соед., 8, 1580, 1966.
12. *Г. Г. Пименов, А. Г. Стежко, Н. М. Азанчев, В. Д. Скирда*, Высокомолек. соед., B20, 180, 1978

УДК 541.64:547.1'128:539.2

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ОЛИГОДИМЕТИЛДИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

*Лавыгин И. А., Скорогодов И. И., Лейтан О. В.,
Зайцева Л. Я., Прибылко А. М., Телегина Н. П.*

Варьируя химическую природу радикала у атома кремния, можно в широких пределах изменять комплекс физико-химических свойств олигодиметилсилооксанов. Однако в отличие от полидиметилсилооксанов свойства олигооргансилооксанов с другими заместителями у кремния, в частности с фенильными группами, исследованы недостаточно.

В настоящей работе изучена зависимость физических свойств олигодиметилдифенилсилооксанов от содержания дифенилсилооксовых звеньев и длины цепи молекулы.

Исследовали α -, ω -триметилсилоксидиметилдифенилсилооксовые олигомеры общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, у которых распределение диметилсилооксовых D и дифенилсилооксовых D''-звеньев в молекуле было статистическим.

Исследованные олигомеры были получены перегруппировкой диметил- и дифенилциклосилооксанов с гексаметилдисилооксаном под действием активного катализатора. Уточнение состава олигомеров проводили методом реакционной хроматографии.

Условные формулы олигомеров приведены в таблице, из которой видно, что у олигомеров 1–5 увеличивается содержание звеньев типа D'' в молекуле при постоянной длине цепи (14 атомов кремния), а у олигомеров 2, 6–9 – возрастает длина цепи при постоянном содержании D''-звеньев (36–39 вес. %).

Показатель преломления n_D олигомеров определяли на рефрактометре ИРФ-22, плотность ρ – пикнометрически, поверхностное натяжение σ – методом висящей капли с последующим расчетом σ с помощью таблиц Фордхема [1], вязкость – в капиллярном вискосизметре ВПЖ-2, а температуру стекловления T_c – термомеханическим методом.