

8. Исаков Г. Н., Мамонтов Г. Я., Несмелов В. В. Оценка термической стойкости полимерных и композиционных материалов по данным высокоскоростного нагрева, ДТА и ТГА.— В кн.: Термический анализ./ Тез. 7-го Всес. совещ. Рига: Зинатне, 1979, т. 2, с. 12.
9. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, 288 с.
10. Prietzschk A. Polycarbonat aus 4,4'-Dioxydiphenil-2,2-пропан, Kristallstruktur.— Kolloid-Z., 1958, B, 156, № 4, S. 8.
11. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я., Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. Рентгенографическое изучение кристаллической структуры ароматических полиимидов.— Высокомолек. соед., 1972, т. А14, № 5, с. 1199.
12. Борисова Т. И., Бессонов М. И., Рудаков А. П. Исследование релаксационных свойств полиимидов диэлектрическим и механическим методами.— В кн.: Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1970, с. 94.

Московский авиационный институт  
им. С. Орджоникидзе  
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
13.V.1980

УДК 541.64 : 542.954

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА СИНТЕЗА ПОЛИ(АРИЛАТ-АРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДНЫХ) БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА

*Дубровина Л. В., Пономарева М. А., Широкова Л. Е.,  
Сторожук И. П., Валецкий П. М.*

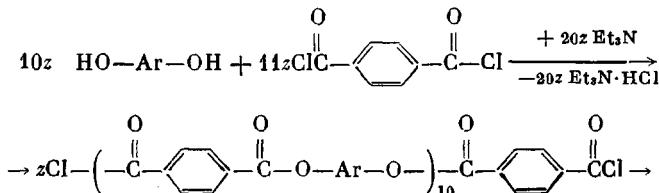
Работы по исследованию свойств и композиционной неоднородности блок-сополимеров касаются в основном двух- и трехблочных сополимеров [1, 2]. Значительно в меньшей степени в литературе освещен вопрос для поликонденсационных сополимеров полиблочного типа [3, 4]. Известно также, что поликонденсационные полимеры характеризуются относительно невысокими значениями молекулярных масс и круг возможных растворителей для них невелик.

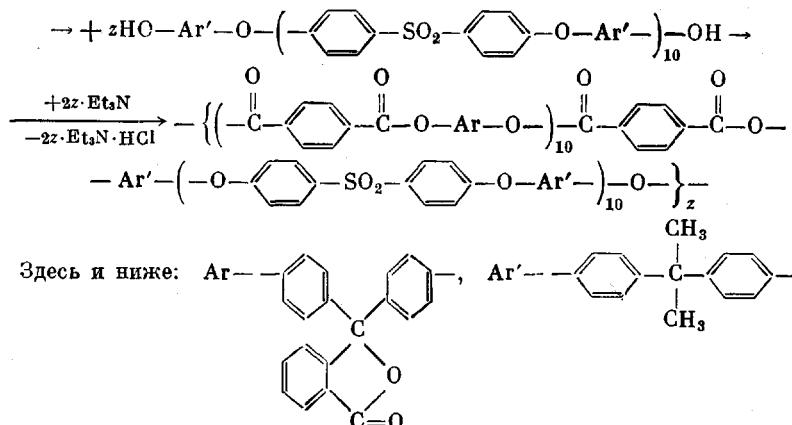
Для получения полиблочных сополимеров были разработаны различные способы проведения поликонденсации [5]. Естественно предположить, что способ синтеза оказывает влияние на композиционную неоднородность образующихся блок-сополимеров и, как следствие, на их свойства.

Наиболее распространенный метод оценки композиционной неоднородности основан, как известно [6, 7], на измерении интенсивности рассеянного света растворами сополимеров в ряде растворителей. Этот метод был использован нами в настоящей работе для выяснения возможности оценки влияния способа синтеза блок-сополимеров поли(арилат-ариленсульфоноксидов) на их композиционную неоднородность.

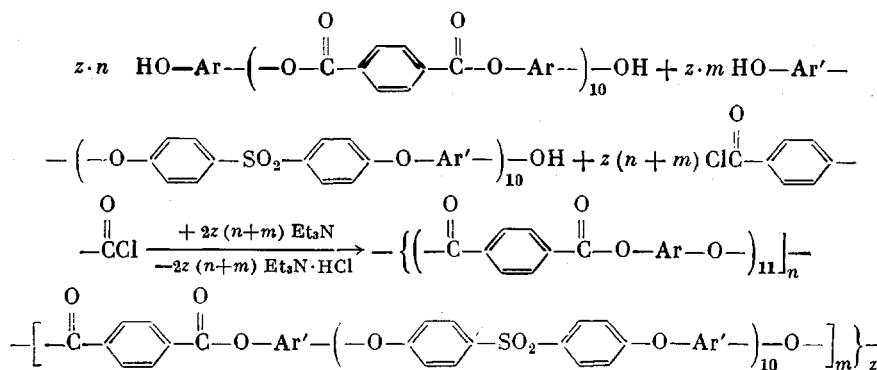
Поли(арилат-ариленсульфоноксиды), в частности состава 1:1 по содержанию блоков соответствующих гомополимеров, методом акцепторно-катализитической поликонденсации можно получать тремя способами [8, 9].

1). Регулярно-чередующийся блок-сополимер (РБС) получали в две стадии: первая заключается в предварительном синтезе олигодихлорангидрида, вторая стадия проводится в том же сосуде и заключается в добавлении раствора дигидроксилсодержащего олигоариленсульфоноксида и стехиометрического количества триэтиламина

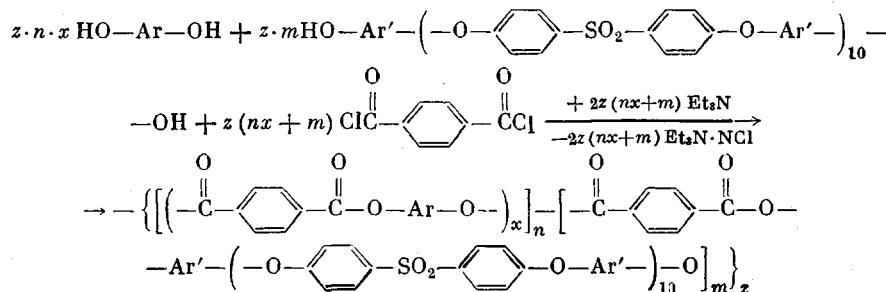




2). Нерегулярный блок-сополимер (**НБС-1**) получают на основе заранее синтезированных дигидроксилсодержащих олигоарилата и олигоариленсульфоноксида, а также дихлорангидрида терефталевой кислоты в качестве удлинителя цепи



3). Нерегулярный блок-сополимер (**НБС-2**) получают на основе фенольфталеина, дигидроксилсодержащего олигоариленсульфоноксида и дихлорангидрида терефталевой кислоты



ММ образцов, перечисленных в табл. 1, были измерены методом рассеяния света на фотогениодиффузометре «Fica» при  $\lambda=546$  нм в неполяризованном свете при температуре  $25^\circ$ . Чтобы исключить возможность ошибки при экстраполяции, средневесовую ММ рассчитывали по методу Зимма [10, 11].

Непосредственно перед измерениями растворители очищали по соответствующим методикам [12], чистоту их контролировали по отсутствию асимметрии рассеяния света. Растворы полимеров фильтровали через пористые стеклянные фильтры, в некоторых случаях центрифугировали в течение часа при 15000 об/мин. Концентрации измеряемых растворов были в пределах 0,5–0,1 г/дл. Инкременты показателей преломления измеряли на рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой; точность измерения  $\pm 0,002$ . Для олигоарилата (ПА-10), олигоариленсульфоноксида (Б-10) и блок-сополимеров молекулярные массы были измерены еще и методом седиментации в ультрацентрифуге (ультрацентрифуга 3170 фирмы «МОМ», Венгрия)

по методу Арчибалда [13]; растворитель ТГФ, температура 25°. Удельный парциальный объем измеряли пикнометрически.

Для решения вопроса о возможности в первую очередь необходимо определить оценки композиционной неоднородности, круг растворителей для измерения ММ.

Оказалось, что набор растворителей для олигоарилата и олигоариленсульфоноксида один и тот же и во всех растворителях инкременты показателей преломления  $(dn/dc)_{B-10}$  и  $(dn/dc)_{PA-10}$  довольно близки. В то же время одним из условий определения композиционной неоднородности является максимальное различие инкрементов показателей преломления составляющих блок-сополимер, компонентов. В работе [14] установлена область значений оптического фактора  $0 < (v_A - v_B)/v < +3$ , в которой не удается обнаружить четкую зависимость  $M_w$  от  $(v_A - v_B)/v$ . Именно в этих пределах лежат значения оптического фактора для исследованных образцов. Для надежной оценки композиционной неоднородности измерения

следует проводить в области больших положительных и отрицательных значений оптического фактора; в настоящей же работе такой возможности не представилось.

В табл. 1 представлены результаты определения ММ олигомеров, их смеси и блок-сополимеров. Состав смеси олигомеров аналогичен составу блок-сополимеров (1 : 1). Соответствие измеренных значений  $M_w$  для смеси олигомеров и рассчитанных по уравнению  $M_w = xM_w_A + (1-x)M_w_B$  свидетельствует о достаточной надежности определения ММ исследованных образцов.

Зависимость  $M_{\text{как}}$  от оптического фактора  $(v_A - v_B)/v$  образцов РБС (1), НБС-1 (2) и НБС-2 (3)

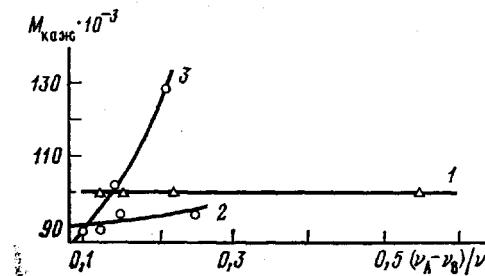


Таблица 1  
Значения ММ олигомеров и блок-сополимеров в различных растворителях

Образец	$M_w \cdot 10^{-3}$			
	ТГФ	хлороформ	ТХЭ	бромоформ
ПА-10	10	10	11,3	—
Б-40	10	10	11,8	—
ПА-10 + Б-10	—	11	11,8	—
РБС	100	100	100,0	140
	100 *			
НБС-1	90	95	95,0	—
	100 *			
НБС-2	90	100	130,0	130
	100 *			

\*  $M_w$  определена методом седиментации.

Как указано в табл. 1, для образцов РБС и НБС-1, значения ММ, измеренные в ТГФ, хлороформе и тетрахлорэтане (ТХЭ), полностью совпадают и только в бромоформе несколько выше. Небольшое различие в значениях  $M_{\text{как}}$  наблюдается лишь для образца НБС-2. Если нанести на график рисунка результаты измерения  $M_{\text{как}}$  от оптического фактора  $(v_A - v_B)/v$  и сравнить все три образца, то можно сделать вывод, что образец НБС-2 более неоднороден по составу, чем образцы РБС и НБС-1, хотя количественных характеристик мы привести не можем.

Можно предположить, что некоторые изменения композиционной неоднородности отразятся на свойствах исследованных блок-сополимеров.

Для выяснения этого были исследованы реологические свойства расплавов при 280°, а также изучены механические свойства пленок, полу-

ченных поливом из растворов блок-сополимеров<sup>1</sup>. Результаты этих исследований (табл. 2), а также значения  $T_c$  блок-сополимеров, определенные методами электрической спектроскопии [8], свидетельствуют об аналогичных свойствах данных блок-сополимеров, хотя при сравнении предела прочности образцов РБС и НБС-2 можно отметить некоторое понижение прочности образца НБС-2, который характеризуется большей композиционной неоднородностью, а наименьшая вязкость расплава у образца РБС.

**Таблица 2**  
**Реологические свойства расплавов и механические свойства пленок  
блок-сополимеров**

Блок-сополимер	$T_c$ °C*	Эффективная вязкость расплава **, Па·с	Механические свойства пленок при 25°		
			предел прочности при растяжении, МПа	модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$ , МПа	относительное удлинение, %
РБС	232	$10^{2.2}$	110	0,58	36
НБС-1	221	$10^{2.4}$	106	0,51	23
НБС-2	224	$10^{3.2}$	93	1,04	36

\* Определены методом электретно-термического анализа [8].

\*\* Определена при 280° и напряжении сдвига  $10^4$  Па.

Возможно, что небольшие отклонения в свойствах блок-сополимеров на настоящем этапе исследований прежде всего связывать с обнаруженным отличием в композиционной неоднородности.

Таким образом, если столь незначительное влияние способа синтеза блок-сополимеров поликонденсационного типа на их свойства будет подтверждено другими методами исследования композиционной неоднородности, а также более широким исследованием физико-механических свойств блок-сополимеров, можно будет прийти к такому важному заключению, как возможность синтеза блок-сополимеров типа НБС-2 значительно более простым третьим способом, который требует предварительного получения лишь одного из олигомеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Blok and Graft Copolymerization / Ed. Ceresa R. J. London: Wiley, 1976. v. 1-2.
2. Колосников Г. С., Яралов Л. К. Блок-сополимеры.—Успехи химии, 1965, т. 34, № 3, с. 454.
3. Block Copolymers / Ed. Allport D. C., Janes W. H. London: Applied Science Publ., 1973.
4. Noshay A., McGrath J. E. Block Copolymers: Overview and Critical Survey. N. Y.: Acad. Press, 1977.
5. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Блок-сополимеры поликонденсационного типа.—Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 1, с. 75.
6. Leng M., Benoit H. Diffusion de la lumière par les solutions de copolymères.—J. Polymer Sci., 1962, v. 57, p. 263.
7. Buchuk W., Benoit H. Light scattering studies of copolymers I. Effect of heterogeneity of chain on the molecular weight.—Canad. J. Chem., 1958, v. 36, p. 1616.
8. Воищев В. С., Белоглавов В. А., Сторожук И. П., Мордвиков В. В., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Электрофизические свойства поли-(арилат-ариленсульфоноксидных) блок-сополимеров.—Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2197.
9. Сторожук И. П., Широкова Л. В., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В., Слонимский Г. Л. Исследование свойств поли-(арилат-ариленсульфоноксидных) блок-сополимеров.—Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 152.
10. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 207.
11. Evans J. M. Light scattering from polymer solution. / Ed Huglin M. B., L.—N. Y., 1972, p. 89.

<sup>1</sup> Авторы благодарят Г. Л. Слонимского и Л. З. Роговину за предоставленную возможность провести измерения на имеющихся в их распоряжении приборах.

12. Вайсбергер А., Прокуэр Э., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
13. Archibald W. J. Approximate solution of the differential equation of the ultracentrifuge. — J. Appl. Phys., 1947, v. 18, N 1, p. 362.
14. Барановская И. А., Эскин В. Е. О некоторых особенностях исследования методом светорассеяния композиционной дисперсии сополимеров, для которых параметр неоднородности Р отличен от нуля. — Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 6, с. 433.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14.V.1980

УДК 541.64 : 542.952 : 466.1

## О МЕХАНИЗМЕ АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ

**Фрунзе Т. М., Давтян С. П., Котельников В. А.,  
Волкова Т. В., Курашев В. В.**

Современные представления о механизме анионной активированной полимеризации лактамов (ААПЛ) сформировались более двух десятков лет тому назад [1—5]. Тем не менее все попытки исследователей количественно описать кинетику ААПЛ привели лишь к упрощенным кинетическим уравнениям (таблица), что, по-видимому, связано со сложностью

Кинетические уравнения ААПЛ

Выражение	Уравнение	Литература
1	$w_{\text{бп}} = k_p[A][C]$	[6]
2	$w_{\text{бп}} = k_p[A][C][M]$	[7]
3	$-\frac{dM}{dt} = k_r[A] [C^-]$	[8]
4	$w_{\text{бп}} = k_p K^{0,5} [A][C]^{0,5}$	[9]
5	$w_{\text{бп}} = k_p [A][C]^{0,5} [M] - k_d [P][C]^{0,5} [M]$	[10]
6	$-\frac{dM}{dt} = k_1 \frac{k_p}{k_d} [A] [C] [M] - k_2 [A] [C]$	[11]
7	$f(q) = (1-q) (1+k_0 q)$	[12]

Примечание. А — активатор, С — катализатор, М — мономер, Р — полимер,  $q$  — глубина превращения мономера;  $k_p$ ;  $k_d$ ,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости роста цепи, деполимеризации, протонирования и депротонирования соответственно,  $K$  — константа диссоциации катализатора,  $w_{\text{бп}}$  — суммарная скорость процесса.

изучаемого процесса и с отсутствием в связи с этим углубленной детальной разработки механизма ААПЛ.

Из таблицы видно, что порядок реакции по катализатору и мономеру в приведенных уравнениях различен: по [С] равен 1 или 0,5; по [М] — 0 или 1. Порядок реакции по активатору сохраняется равным 1. Выражения скорости 5 и 6 учитывают равновесный характер процесса полимеризации, выражение 7 является чисто эмпирическим. Во всех приведенных уравнениях остается неясным физический смысл констант скоростей реакций.

Следует отметить, что все рассмотренные уравнения описывают лишь малый интервал изменения концентрации катализитической системы. Так, Ситтлер и Шебенда [9] показали, что уравнение 4 (таблица) справедливо только при соотношении  $[A] : [C] \leq 2$ . При дальнейшем увеличении отношения  $[A] : [C]$  происходит нарушение линейной зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации активатора, что, по мнению авторов работы [9], связано с непропорциональным изменением концентрации имидных групп вследствие возрастания вклада побочных реакций.