

ЛИТЕРАТУРА

1. Daoud M., Jannink G. J. Phys., 1976, v. 37, № 8, p. 973.
2. Alexander S. J. Phys., 1977, v. 38, № 8, p. 983.
3. Бирштейн Т. М., Жулина Е. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1862.
4. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2061.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.VIII.1982

УДК 541.64:532.77:547.1'128

О СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

*Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Степанова Е. Е.,
Сипягина М. А., Павлова С.-С. А.*

Ранее было показано [1], что полимеризация *цис*-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклогексилоксана (**I**) в присутствии переносчика цепи — тетракис-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенилтрисилоксано-7-гидрокси) силана (**II**) и инициатора реакции — триметилсиланолята калия протекает по механизму «живых цепей». В выбранных условиях реакции (в блоке, при 105°, соотношение **II**:**I**=1:60 в молях) образуется полиметилфенилсилоксан звездообразной структуры с атомом Si в центре звезды (ПМФС-Si) [1]. Оценка его гидродинамических и молекулярных параметров показала [1], что при использовании в качестве переносчика цепи **II** образуется полимер, молекулы которого имеют тетрафункциональное звездообразное строение с одним центром ветвления на молекулу.

Совместная полимеризация **I** и переносчика цепи тетракис-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенилтрисилоксано-7-гидрокси)титана (**III**) привела к получению полимера ПМФС-Ti, молекулам которого была приписана структура с числом ветвлений $m > 1$ [1]. Такое различие в структурах молекул ПМФС, полученных в одних и тех же условиях, но при использовании разных переносчиков цепи потребовало дальнейшего рассмотрения.

Отличительная особенность рассматриваемой «живой» полимеризации в присутствии переносчика цепи — большая скорость процесса. Нарастание характеристической вязкости $[\eta]$ продуктов полимеризации происходит в первые 5–10 мин и практически заканчивается через 1 ч [1]. В работе [2] было показано, что в процессе анионной полимеризации происходит частичная перегруппировка шестичленного цикла в восьмичленный. Это осложняло контроль за ходом реакции по количеству израсходованного мономера в каждый данный момент времени. Поэтому за ходом реакции в данной работе следили по изменению ММ (рис. 1). Результаты, полученные в данной работе и в работе [1], показали, что при использовании в качестве переносчика цепи звездообразных **II** и **III** через 3 и 5 мин полимеризации образующиеся полимеры имели значение индекса полидисперсности, достаточно близкое к расчетному для полимеров, имеющих форму тетрафункциональной звезды (табл. 1). Однако, как видно из табл. 1, при одном и том же режиме полимеризации ПМФС-Ti с атомом Ti в центре звезды имеют существенно меньшую ММ, чем подобный ПМФС-Si. Ввиду того что в работе [1] была подтверждена тетрафункциональная звездообразная структура молекул ПМФС-Si при использовании в качестве переносчика цепи **II**, возникла необходимость уточнить струк-

туру исходного III. Среднечисленная ММ, равная 1750, подтверждает структуру исходного III в виде четырехфункциональной звезды.

В связи с тем что ММ III точно соответствовала структуре тетрафункциональной звезды, из величины ММ было рассчитано число сегментов в каждой ветви молекулы ПМФС при допущении, что рост ветвей в звездообразной макромолекуле равновероятен. Расчет показал,

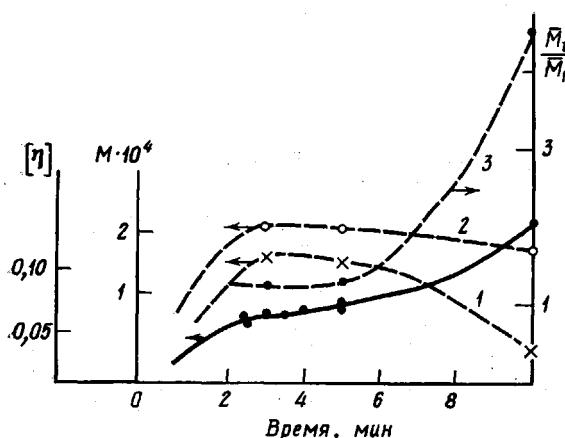


Рис. 1

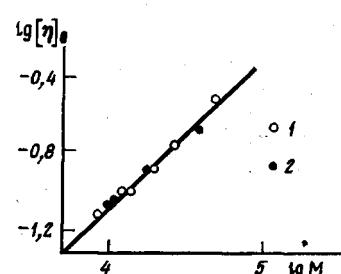


Рис. 2

Рис. 1. Изменения $[\eta]$ (сплошная линия), \bar{M}_w (1), \bar{M}_n (2) и \bar{M}_w/\bar{M}_n (3) при синтезе ПМФС-Ти

Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для образцов ПМФС-Ти, полученных в первой (1) и второй (2) сериях опытов

что для ПМФС-Ти $N_b=4$. При рассмотрении поведения звездообразных полимеров в растворе [3] было отмечено, что при $4 < N_b < 20$ ветви звездообразной макромолекулы ведут себя как негауссовые цепи. В этом случае значение фактора ветвленности $g=[\eta]_w/[\eta]_l$, уменьшается при уменьшении числа сегментов, составляющих ветвь, и может существенно отличаться от $g=0,914$, характерного для тетрафункциональной звезды с гауссовым распределением звеньев в ветви. Так, например, для тетрафункциональной звезды при $N_b < 20$ $g=0,625$.

Таблица 1

Вязкостные и молекулярные параметры ПМФС

Переносчик цепи	Время полимеризации, мин	$[\eta]$ в толуоле при 25°	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Литература
			независимые измерения	из кривой ММР				
III	3	0,092	18,50	15,50	20,00	16,15	1,25	—
III (опыт 1)	5	0,094	16,15	12,40	19,70	15,35	1,28	—
III (опыт 2)	5	0,110	16,80	14,80	—	—	1,20	[1]
II	5	0,260	—	—	47,200	34,40	1,37	[1]
III	10	0,110	—	4,10	17,35	3,86	4,50	

Проведенные экспериментальные исследования показали, что для фракций ПМФС-Ти значение фактора ветвленности в толуоле при 25° равно 0,63 (табл. 2). Для расчета g -фактора использовали уравнение Марка — Куна — Хаувинка для линейного ПМФС, заимствованное из работы [4]. Принимая во внимание малое количество сегментов в каждой ветви звездообразного полимера, совпадение ММ для III расчетной и экспериментальной, можно говорить о звездообразной структуре молекул ПМФС, полученного полимеризацией I в течение 3 и 5 мин в присутствии переносчика цепи III

и инициатора реакции — trimетилсиланолята калия. Из приведенных выше экспериментальных данных видно, что оценка g -фактора была проведена нами в растворителе, отличном от идеального. Уравнения Марка — Куна — Хаувинка для образцов ПМФС-Ti, полученных в течение 3 и 5 мин полимеризации в толуоле при 25°, имеют следующий вид:

$$[\eta] = 8,324 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.77}$$

$$[\eta] = 5,498 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.76}$$

Таблица 2

Характеристики ПДМС-Ti, полученного полимеризацией 3 и 5 мин

Фракция, №	Время полимеризации, мин	$[\eta]$ в толуоле при 25°	$\bar{M}_n \cdot 10^4$	$\bar{M}_w \cdot 10^4$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\Sigma W'_i$	g_H
1	3	0,740	5,58	—	—	0,0684	0,71
2		0,055	8,58	7,28	1,18	0,1583	0,70
3		0,061	11,50	10,92	1,05	0,2023	0,62
4		0,065	15,20	12,85	1,18	0,2426	0,54
5		0,083	18,09	—	—	0,3534	0,59
6		0,092	22,30	—	—	0,5407	0,57
7		0,096	21,60	—	—	0,6797	0,64
8		0,104	—	—	—	0,7685	—
9		0,108	18,80	—	—	0,8291	0,77
10		0,110	19,60	—	—	0,8621	0,73
11		0,136	27,60	—	—	0,8937	0,69
12		0,177	40,40	—	—	0,9546	0,61
Исходный образец *		0,092	18,20	15,50	1,18	—	—
Исходный образец **		0,090	20,05	16,15	1,25	—	—
1	5	0,053	9,40	—	—	0,0781	0,63
2		0,058	10,00	7,320	1,37	0,1957	0,66
3		0,069	12,20	—	—	0,2723	0,67
4		0,072	13,20	9,210	1,43	0,3311	0,66
5		0,079	12,30	10,265	1,20	0,3837	0,76
6		0,079	14,60	—	—	0,4586	0,66
7		0,085	17,00	—	—	0,5276	0,65
8		0,086	23,92	—	—	0,6302	0,51
9		0,096	18,00	13,26	1,36	0,7216	0,69
10		0,139	29,35	—	—	0,8387	0,69
11		0,146	—	—	—	0,8677	—
12		—	30,90	—	—	0,9080	—
13		0,158	33,00	—	—	0,9305	—
14		0,187	39,50	—	—	0,9709	0,72
Исходный образец *		0,094	16,15	12,40	1,30	—	—
Исходный образец **		0,090	19,70	15,35	1,23	—	—

* Независимые измерения.

** Из кривой фракционирования.

О конформации и размерах макромолекул наиболее полно можно судить в том случае, если размеры макромолекулы не возмущены взаимодействием с растворителем. Поэтому для полимеров ПМФС-Si и ПМФС-Ti были найдены θ -температуры в толуоле (значение их соответственно 28° и 38°). Точность нахождения θ -температуры была проверена на фракциях ПМФС-Ti подтверждением равенства нулю второго вириального коэффициента при 38°. Найдена зависимость между $[\eta]$ и ММ в θ -растворителе

для ПМФС-Ti (5 мин полимеризации) (рис. 2)

$$[\eta]_0 = 0,41 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,822}$$

Увеличение значения $a > 0,5$ в 0-растворителе (отмеченное для линейных макромолекул конечной длины) говорит о полупроницаемости молекул полимера для растворителя ввиду сравнительно малой величины ММ ПМФС-Ti.

Полимеризация I и III в течение 10 мин приводит к получению разветвленных макромолекул. Значение индекса полидисперсности в этом случае растет до 4,5, а уравнение Марка — Куна — Хаувинка в толуоле при 25° имеет вид

$$[\eta] = 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,64}$$

Таким образом, при анионной полимеризации I в течение 3 и 5 мин в присутствии переносчика цепи III и инициатора реакции триметилсиалюята калия образуется звездообразный ПМФС невысокой ММ, молекулы которого ведут себя в растворе как полупроницаемые клубки. Полимеризация в течение 10 мин приводит к образованию разветвленных макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Твердохлебова И. И., Сипягина М. А., Степанова Е. Е., Голубь А. С., Ларина Т. А., Павлова С.-С. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1410.
2. Андрианов К. А., Темняковский В. А., Хананашвили Л. М., Ляпина Н. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 2, с. 311.
3. Zimm B., Kilb R. J. Polymer Sci., 1959, v. 37, № 131, p. 19.
4. Андрианов К. А., Павлова С.-С. А., Твердохлебова И. И., Темняковский В. А., Перцовская Н. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1816.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию:
11.IX.1982

УДК 541.64:532.72

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ПРИ ОПИСАНИИ ГИДРОЛИЗА ПОЛИАМИДОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е.

Изучение кинетики деструкции блочных полимеров в жидкых агрессивных средах сопряжено со значительными трудностями. Помимо определения констант скорости реакций деструкции возникает необходимость изучения зависимостей растворимости S и коэффициентов диффузии D компонент агрессивной среды от температуры, концентрации, структуры образца. Так как экспериментальное определение D и S часто оказывается сложным, для описания кинетики деструкции используют постоянные эффективные коэффициенты диффузии $D_{\text{эфф}}$, что упрощает математическую обработку результатов. В силу приближенного характера $D_{\text{эфф}}$ всегда возникает вопрос: насколько правомерно использование эффективных коэффициентов диффузии вместо точных зависимостей $D(c)$ и к каким погрешностям в обработке кинетических данных приводит такая замена? Систематических сведений такого характера в литературе мало, поэтому в настоящей работе проведено исследование особенностей использования эффективных коэффициентов диффузии компонент агрессивной среды