

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIX

1987

№ 3

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541(64+183)

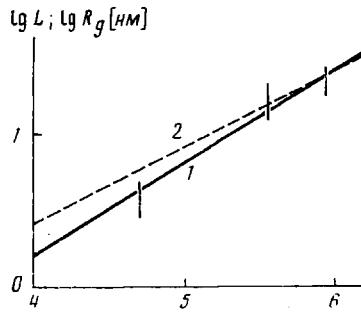
### СКЕЙЛИНГОВОЕ СООТНОШЕНИЕ ДЛЯ ТОЛЩИНЫ АДСОРБИОННЫХ СЛОЕВ В ВЫСОКОНАПОЛНЕННОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

Липатов Ю. С., Привалко В. П., Титов Г. В.,  
Демченко С. С.

Учет взаимодействия между сегментами в теоретическом анализе адсорбции макромолекул позволил показать [1], что для блочного полимера между толщиной адсорбционного слоя  $t$  и степенью полимеризации макромолекулы  $p$  должно выполняться скейлинговое соотношение  $t \sim p^{\nu}$ , причем  $t \geq R_g$  (где  $R_g$  — радиус инерции макромолекулярного клубка). В данной работе впервые предпринята попытка экспериментальной проверки этих предсказаний теории.

Исходными объектами исследования служили три образца атактического ПС: ПС=0,5 ( $M_w=0,52 \cdot 10^5$ ,  $M_n=0,28 \cdot 10^5$ ), ПС=3,5 ( $M_w=3,53 \cdot 10^5$ ,  $M_n=1,19 \cdot 10^5$ ) и ПС=8,7 ( $M_w=8,65 \cdot 10^5$ ,  $M_n=4,09 \cdot 10^5$ ) наполненные образцы, содержащие до 85 вес.ч., немодифицированного аэросила А-175, готовили из разбавленных растворов в бензоле согласно обычной методике [2]. Эффективную толщину полимерной прослойки между частичками наполнителя  $L$  определяли из геометрического соотношения  $L=D[(0,8/\varphi^*)^{1/2}-1]$  ( $D$  — средний диаметр частиц наполнителя, равный 25–30 нм;  $\varphi^*$  — «критическая» объемная доля наполнителя, соответствующая выходу на насыщение энергии взаимодействия полимера с наполнителем [2]), значения  $R_g$  (нм) рассчитывали с помощью соотношения  $R_g=2,65 \cdot 10^{-2} M_w^{1/2}$ .

Найденная экспериментально линейная зависимость  $L$  от  $M_w$  в логарифмических координатах (рисунок, прямая 1) описывается эмпирическим соотношением  $L=5,25 \cdot 10^{-3} M_w^{0,62}$  (нм). Сопоставив  $L$  и  $R_g$  (прямая 2), можно сделать качественный вывод о том, что полученные экспериментальные данные в целом удовлетворительно согласуются с теоретическими предсказаниями [1], если под  $L$  понимать толщину каждого из двух перекрывающихся адсорбционных слоев, окружающих сблизившиеся частицы наполнителя. Если же сближение частиц наполнителя по мере удаления растворителя в процессе получения блочных наполненных образцов не сопровождается



Зависимость эффективной толщины полимерной прослойки между частичками наполнителя (1) и радиуса инерции невозмущенного макромолекулярного клубка (2) от молекулярной массы

перекрыванием адсорбционных оболочек, то  $L$ , очевидно, имеет смысл удвоенной толщины адсорбционного слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Scheutjens J. M. H. M., Fleer G. J. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 2. P. 178.
2. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Демченко С. С., Титов Г. В. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 284. № 3. С. 651.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступило в редакцию  
29.VII.1986

УДК 541.64:547.241

### О ВЛИЯНИИ ОКТАХЛОРЦИКЛОТЕТРАФОСФАЗЕНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА

Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Ширнина Т. А.,  
Петровский П. В., Станкевич И. В., Бакурадзе Р. Ш.,  
Губанов В. А.

Полидихлорфосфазен (ПДХФ) получают полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена ( $\Delta$ ГХФ):  $(PCl_2=N)_s \rightleftharpoons (-PCl_2=N-)_x$ .

При синтезе исходного ГХФ образуются также высшие хлорофосфазены. Наиболее трудно количественно отделить от ГХФ октахлорциклотетрафосфазен (ОХФ). Поэтому очень важно оценить влияние ОХФ на полимеризацию ГХФ. Существуют противоречивые мнения — отмечают

Результаты полимеризации тримера в присутствии различных количеств тетрамера (250°, 50 ч)

Количество ОХФ в смеси с ГХФ *, мол. %		Выход полимера, %	[η] (толуол, 25°), дл/г
суммарное	специально добавленное		
0,003	0	<1	—
0,004	0	<1	—
0,048	0	42	4,10
0,078	0,075	45	5,04
0,083	0,080	74	4,25
0,103	0,100	63	4,40
0,120	0	63	5,10
0,290	0	12	0,71
0,383	0,380	<1	—
0,563	0,560	<1	—

\* Остаточное количество тетрамера в исходном тримере определено методом ЯМР  $^{31}P$ .

ускоряющий эффект [1], ингибирующее действие [2] и даже отсутствие активной роли ОХФ в процессе полимеризации ГХФ [3].

Нами установлено, что так называемая термическая «некатализическая» полимеризация ГХФ [4] в действительности катализируется HCl, образующимся при гидролизе PCl-групп в присутствующем ОХФ остаточной водой. При исследовании влияния различных количеств ОХФ на полимеризацию ГХФ в условиях образования практически линейного ПДХФ [5, 6] показано, что очень чистый ГХФ (~10<sup>-3</sup> мол. % ОХФ) при 250° (50 ч) с заметной скоростью не гидролизуется и не полимеризуется. Оп-