

Таким образом, независимо от содержания хлора (<40 мол.%) в макроцепи разветвленного ХПЭ нестабильность полимерных продуктов в изученных условиях (448 К,  $N_2$ ), объясняется прежде всего присутствием в макромолекуле третичных атомов углерода с атомом хлора в местах разветвлений. Вицинальные атомы хлора более стабильны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М., 1982. 272 с.
2. Bikson B., Jagur-Grodzinski H., Vofsi D. // Polymer. 1982. V. 23. № 8. P. 1163.
3. Zhikuan C., Lianghe S., Sheppard R. N. // Polymer. 1984. V. 25. № 3. P. 369.
4. Keller F., Pinther P., Hartmann M. // Acta Polymerica. 1980. V. 31. N. 7. S. 439.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.
6. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. 322 с.
7. Минскер К. С., Гатауллин Р. Ф., Янборисов В. М., Краснова Т. А., Сальников С. Б., Шмарлин В. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 781.
8. Джонсон К. Численные методы в химии. М., 1983. С. 504.
9. Панчешникова Р. Б., Антонова Е. Д., Дъердь Пасти, Дъердь Маришка, Гершевич А. И., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2532.
10. Hjertberg T., Sorvik E. M. Formation of Anomalous Structures in PVC and Their Influence on the Thermal Stability. Goteborg, 1976.
11. Haynie S. L., Villacorta G. M., Plitz I. M., Starnes W. H. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 3.

Башкирский государственный  
университет  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
10.IV.1986

УДК 541.64:532.135

## ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЦЕПЕЙ

Семенов А. Н., Юрасова Т. А.

Для полимерных расплавов характерно своеобразное сочетание вязких и упругих свойств [1–3]. Характерное время действия напряжения, при котором упругое поведение переходит в вязкое, определяется средним временем жизни зацеплений макромолекул. По порядку величины оно совпадает с временем релаксации напряжения.

Для понимания динамических особенностей расплавов различных полимеров важно знать, как зависит время релаксации, а также модуль сдвига и вязкость расплава от структуры макромолекул, их ММ и плотности зацеплений.

Подобные зависимости были исследованы достаточно полно лишь для расплавов линейных цепей [2–6]. В последнее время появились расчеты, относящиеся к расплавам разветвленных макромолекул [7–10]. Оказалось, что даже малая доля точек ветвления в таком расплаве может привести к заметному изменению механических характеристик. В работе де Жена [7] была рассмотрена цепь с одной боковой ветвью в жесткой решетке препятствий; работы [8–10] посвящены расплавам звездообразных макромолекул. Было установлено, что время релаксации и вязкость таких расплавов зависят от числа заполнений в расчете на одну ветвь примерно по экспоненциальному закону. Это согласуется с результатами некоторых экспериментов [11–13].

Расплавы гребнеобразной структуры, очевидно, отличаются от расплавов «звезд» по своим релаксационным свойствам. Однако до сих пор изучению этих свойств не было уделено достаточно внимания. В настоящей работе вычислены динамические характеристики расплава гребнеобразных макромолекул (время релаксации напряжения, коэффициент диффузии, модуль сдвига и вязкость).

**Модель.** Особенности динамики полимерного расплава обусловлены образованием большого числа зацеплений между отдельными цепями [2]. Модель «полимерная цепь в решетке зацеплений», позволяющая учесть влияние зацеплений на движение данной макромолекулы, была разработана вначале для расплавов линейных цепей, но оказалась полезной также при исследовании расплавов цепей разветвленной структуры [2, 7, 9].

Будем следить за поведением гребнеобразной макромолекулы, помещенной в неподвижную пространственно-периодическую решетку пре-

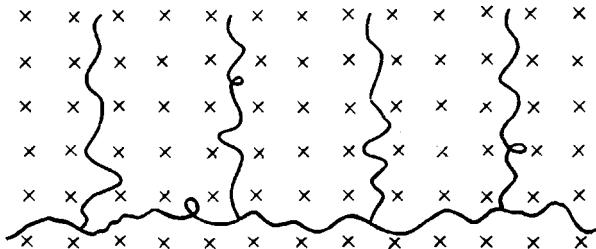


Рис. 1. Гребнеобразная цепь в решетке зацеплений

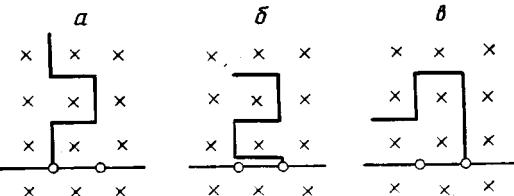


Рис. 2. Релаксация одного ответвления гребнеобразной цепи: а – начальное положение; б – основная цепь сдвинулась под действием внешней силы на один период решетки; в – новое положение равновесия

пятствий (рис. 1). При изучении крупномасштабного движения каждой боковой цепи макромолекулы достаточно знать лишь примитивный путь цепи (примитивная длина, или примитивный путь – это кратчайшая линия, топологически эквивалентная данной цепи по отношению к зацеплениям) [4, 5]. Число шагов примитивного пути для ответвления обозначим  $m$ . Введем, кроме того, следующие обозначения:  $N$  – число мономерных звеньев в одном ответвлении,  $q$  – на участке основной цепи между соседними точками ветвления, а  $Q$  – во всей основной цепи. Тогда полное число звеньев в макромолекуле:  $P = NQ/q + Q$ .

Будем считать, что среднее число  $N_c$  звеньев между двумя соседними зацеплениями для основной цепи и для боковых ветвей одинаково и что  $N \gg N_c$ ,  $Q \gg N_c$ . Величина  $q$  может оказаться при этом как больше, так и меньше  $N_c$ . На рис. 1 для примера изображен случай  $q > N_c$ .

Допустим теперь, что к расплаву гребнеобразных макромолекул приложены внешние силы, приводящие к деформации сдвига и к возникновению внутренних напряжений, затухающих с течением времени. Максимальное время релаксации напряжений можно определить, если проследить за поведением одной макромолекулы, выведенной из положения равновесия.

Предположим, что макромолекула была сдвинута на один период решетки зацеплений вдоль основной цепи (рис. 2). После этого начнутся два релаксационных процесса: релаксация каждой ветви к новому положению равновесия (с переходом в соседний промежуток решетки зацеплений) и релаксация участков основной цепи между соседними точками ветвления. Очевидно, второй процесс будет сопровождаться многократ-

ным перебросом ветвей из одних промежутков в другие и, следовательно, будет протекать гораздо медленнее первого. Поэтому полное время  $\tau$  релаксации макромолекулы в целом будет определяться временем  $\tau_b$  релаксации основной цепи и будет зависеть от времени  $\tau_1$  релаксации одного ответвления, от числа ответвлений  $Q/q$  и от числа зацеплений  $Q/N_c$  вдоль основной цепи.

Таким образом, в первую очередь нужно исследовать движение одной ветви.

**Результаты расчетов.** Цепь с одним ответвлением. Задача о движении цепи с одним ответвлением в расплаве была рассмотрена в предыдущей работе. Приведем основные результаты, необходимые для дальнейших расчетов. Движение ветви в решетке зацеплений с координационным числом  $z$  может быть описано как диффузия конца ветви в потенциальном поле с эффективным потенциалом  $U$ :

$$U(m) \approx T \left\{ (m-n\xi)^2/(2n) - \ln(m+1/\xi) + (\gamma/2) \ln n + \ln(\xi\sqrt{\pi/2}) \right\}, \quad (1)$$

где  $\xi = (z-2)/z$ ,  $n = N/N_c$ , а  $T$  — температура, измеренная в энергетических единицах. Когда ветвь выползает из одного промежутка решетки и вползает в соседний промежуток (рис. 1), координата  $m$  проходит через нуль — этому соответствует сложенная вдвое конформация ветви (рис. 1, б). Положениям равновесия конца ветви в соседних потенциальных ямах отвечают значения  $m = \pm n\xi$ .

Уравнение диффузии в поле с потенциалом  $U$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{\rho}{T} \frac{\partial U}{\partial m} + \frac{\partial \rho}{\partial m} \right),$$

где  $\rho(m, t)$  — функция распределения вероятностей различных значений  $m$ , а  $D$  — коэффициент рептационной диффузии ответвления.

Введем функцию  $F(m, t)$  — вероятность того, что за все время от нуля до  $t$  примитивный путь ответвления ни разу не станет меньше  $m$  при условии, что в начальный момент времени  $t=0$  примитивный путь был равен  $n\xi$ . Тогда доля длины ветви, еще не отрелаксированная к моменту времени  $t$ , будет определяться интегралом

$$f(t) = \frac{1}{n\xi} \int_0^{n\xi} F(m, t) dm \quad (2)$$

Эта величина непосредственно связана с модулем релаксации напряжения. Действительно, компонента тензора напряжений  $\sigma_{xy}$  равна [14]

$$\sigma_{xy} = \gamma G(t), \quad (3)$$

где  $\gamma$  — коэффициент сдвига;  $G(t)$  — модуль сдвига, затухающий с течением времени (координатные оси выбраны так, что плоскость  $xy$  параллельна сдвигаемым слоям). С другой стороны [5],

$$\sigma_{xy} = \gamma G_0 f(t), \quad (4)$$

где в качестве  $G_0$  выбрано значение модуля сдвига  $G(\omega)$  при  $\omega \rightarrow \infty$ , а  $f(t)$  — функция (2). Поэтому из формул (1), (3) и (4) можно найти модуль сдвига

$$G(t) = G_0 f(t), \quad (5)$$

вязкость при «нулевой» скорости сдвига [3, 10]

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t) dt \quad (6)$$

и частотную зависимость динамической вязкости [10, 14]

$$\eta(\omega) = \int_0^\infty G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (7)$$

Характерное время убывания функции (5) будет определять время релаксации системы к положению равновесия.

Таким образом, для отыскания динамических характеристик (5) – (7) цепи с ответвлением необходимо вычислить функцию  $f(t)$  по формуле (2), т. е. прежде всего надо найти  $F(m, t)$ .

Согласно работам [9, 10, 15],

$$F_1(m, t) = \exp\{-t/\tau_1(m)\}, \quad \tau_1(m) \sim \frac{1}{D} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u(m')} dm' \right) \left( \int_m^{n\xi} e^{u(m')} dm' \right), \quad (8)$$

где  $u = U/T$ ,  $U$  – потенциал произвольного вида. Индекс 1 означает, что расчеты проводятся для цепи с одним ответвлением. Для потенциала (1) находим

$$\tau_1(m) \sim \frac{N_c a^2}{D_0} n^{2,5} e^{n\xi^2/2} \left\{ \frac{e^{-m\xi}}{m\xi + 1} - \frac{e^{-n\xi^2}}{n\xi^2 + 1} \right\} \quad (9)$$

Здесь учтено, что  $D = D_0/nN_c$ , где  $D_0$  – постоянная, не зависящая от  $n$ . Дифференцируя функцию  $F_1(m, t)$  по  $t$  и по  $m$ , получим

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = -\frac{\tau_1}{t(d\tau_1/dm)} \frac{\partial F_1}{\partial m} \approx \frac{1}{2t\xi} \frac{\partial F_1}{\partial m}$$

Поэтому в соответствии с формулой (2)

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} \approx +\frac{1}{2tn\xi^2} \int_{\sqrt{n}}^{n\xi} \frac{\partial F_1}{\partial m} dm = \frac{1}{2tn\xi^2} \{F_1(n\xi, t) - F_1(\sqrt{n}, t)\} \quad (10)$$

Здесь для того чтобы функция  $f_1(t)$  не имела особенности в точке  $t=0$ , в качестве нижнего предела интегрирования выбрано значение  $m=\sqrt{n}$  (величина порядка среднеквадратичной флуктуации числа шагов примитивного пути).

Интегрируя уравнение (10) по  $t$ , определяем выражение для функции  $f_1$

$$f_1(t) = -\frac{1}{2n\xi^2} \int \frac{e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}}{t} dt = -\frac{1}{2n\xi^2} \{Ei(-t/\tau_1) - Ei(-t/\tau_2) - 1\}, \quad (11)$$

где

$$\tau_1 = (N_c a^2 / D_0) n^{2,5} \exp(n\xi^2/2) \quad (12)$$

$$\tau_2 = N^2 a^2 / D_0, \quad (13)$$

а постоянная в формуле (11) найдена из условия  $f_1(0)=1$ . Время  $\tau_1$  имеет смысл времени релаксации ответвления к новому положению равновесия.

Используя равенство (12), можно оценить коэффициент диффузии цепи с одним ответвлением в продольном направлении (вдоль основной цепи). Поскольку расстояние между соседними по цепи зацеплениями  $d \sim N_c^{1/2} a$  ( $a$  – длина одного мономерного звена), то

$$D_1 \sim d^2 / \tau_1 \sim N_c a^2 / \tau_1, \quad (14)$$

так как за время  $\tau_1$  ветвь переползает в соседний промежуток решетки, и, следовательно, основная цепь продвигается вдоль примитивного пути на расстояние  $d$  – на один период решетки.

Далее осталось найти модуль сдвига и вязкость, подставляя соотношение (11) в формулы (5), (6) и (7). В результате получим

$$G_1(t) \sim -(G_{01}/n\xi^2) \{Ei(-t/\tau_1) - Ei(-t/\tau_2) - 1\}$$

При  $t \ll \tau_2$  это выражение переходит в  $G_1(t) \sim G_{01} [1 - t/(n\xi^2 \tau_2)]$ , а при  $t \gg \tau_2$   $G_1(t) \sim -(G_{01}/n\xi^2) Ei(-t/\tau_1)$  ( $Ei$  – интегральная показательная функция).

Для нулевой вязкости имеем

$$\eta_1 \sim \frac{G_{01}}{n\xi^2} (\tau_1 - \tau_2) \sim \frac{G_{01}}{n\xi^2} \tau_1 \sim \frac{G_{01}}{\xi^2} \frac{a^2}{D_0} \frac{N^{1.5}}{N_c^{0.5}} \exp\left(\frac{\xi^2 N}{2N_c}\right) \quad (15)$$

Частотная зависимость вязкости

$$\eta_1(\omega) \sim \frac{G_{01}}{n\xi^2} \frac{1}{i\omega} \ln\left(\frac{1+i\omega\tau_1}{1+i\omega\tau_2}\right) \quad (16)$$

В частности, при  $\omega\tau_1 \ll 1$  действительная часть  $\eta_1'(\omega) \sim G_{01}\tau_1/n\xi^2$ , а мнимая часть  $\eta_1''(\omega) \sim -G_{01}\omega\tau_1^2/n\xi^2$ , поэтому  $|\eta_1''| \ll |\eta_1'|$ . При  $\omega\tau_1 \gg \omega\tau_2 \gg 1$   $\eta_1'(\omega) \sim G_{01}/(\omega^2\tau_2 n\xi^2)$ ,  $\eta_1''(\omega) \sim -G_{01}\tau_1/(n\xi^2\omega\tau_2)$ , поэтому  $|\eta_1''| \gg |\eta_1'|$ .

При выводе зависимостей времени релаксации (13) и вязкости (15) – (16) от числа зацеплений  $n$  была рассмотрена цепь с одной ветвью в решетке зацеплений. Полученные при этом результаты имеют не только вспомогательное значение для исследования расплавов гребнеобразных макромолекул, но также могут играть самостоятельную роль при рассмотрении расплавов «звезд», поскольку можно считать [7–10], что динамика каждой «звезды» в расплаве полностью определяется движением одной из ее ветвей.

**Гребнеобразная цепь.** Динамические характеристики цепи с одним ответвлением, рассчитанные выше, пригодны для описания динамики гребнеобразных цепей в расплаве при не слишком больших временах наблюдения, пока существенные изменения в основных цепях еще не успевают произойти и заметно лишь движение ветвей. Однако, как уже говорилось, именно длительность релаксационных процессов в основных цепях определяет время релаксации макромолекул в целом. Это время может быть найдено следующим образом.

Коэффициент продольной диффузии  $D_p$  и соответствующий коэффициент трения  $r_1$  цепи с одним ответвлением связаны обычным соотношением:  $D_p \sim T/r_1$ . Если теперь рассмотреть цепь с  $(Q/q)$  ветвями и в каждой точке ветвления ввести коэффициент трения  $r_1$ , то полный коэффициент трения основной цепи (для движения в продольном направлении) будет равен  $(Q/q)r_1$ , а коэффициент рептационной диффузии основной цепи

$$D_p \sim \frac{T}{(Q/q)r_1} \sim \frac{D_1 q}{Q} \sim \frac{N_c q a^2}{Q \tau_1} \quad (17)$$

Здесь использовано выражение (14) для  $D_1$ . Прimitивный путь, пройденный основной цепью за время рептации  $\tau$ , равен

$$L \sim \frac{Q}{N_c} d \sim \frac{Q a}{N_c^{1/2}} \quad (18)$$

Теперь из выражений (16) и (17) можно выразить время рептации

$$\tau \sim \frac{L^2}{D_p} \sim \frac{Q^3 \tau_1}{N_c^{1/2} q}, \quad (19)$$

где  $\tau_1$  определяется выражением (12). Найденное время  $\tau$  совпадает по порядку величины с временем релаксации основной цепи (и всей макромолекулы в целом). Оно пропорционально времени релаксации одной ветви  $\tau_1$ , числу ветвей  $(Q/q)$  и квадрату числа зацеплений вдоль основной цепи  $(Q/N_c)^2$ .

Коэффициент трансляционной диффузии гребнеобразной макромолекулы

$$D_t \sim \frac{R^2}{\tau} \sim \frac{N_c^2 q a^2}{Q^2 \tau_1}, \quad (20)$$

поскольку расстояние между концами основной цепи  $R \sim Q^{1/2} a$ .

Вычислим, какой вклад в вязкость расплава «гребенок» дают релаксационные процессы в основных цепях. Будем предполагать, что движение основной цепи в расплаве проходит так же, как движение линейной цепи с максимальным временем релаксации  $\tau$  (величина  $\tau$  определена в формуле (19)). Функция  $f(t)$  для линейной цепи была вычислена в работе [15]

$$f(t) = \sum_{p=1}^{\infty}' \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau}\right) \quad (21)$$

Штрих у знака суммы означает суммирование по нечетным индексам. Отсюда с учетом формул (5) и (7) получится соотношение для частотной зависимости  $\eta_B(\omega)$  — вязкости за счет основных цепей

$$\eta_B(\omega) = G_{0B} \sum_{p=1}^{\infty}' \frac{8}{\pi^2 p^2} \left( \frac{\tau/p^2}{1+i\omega\tau/p^2} \right) \quad (22)$$

Проанализируем влияние релаксационных процессов в ответвлениях и в основных цепях на вязкость расплава для разных времен действия внешней силы. Иначе говоря, выясним, какой вклад в вязкость расплава  $\eta$  дают слагаемые  $\eta_1$  (16) и  $\eta_B$  (22) в различных частотных областях.

Очевидно, значения  $G_{01}$  и  $G_{0B}$  в формулах (16) и (22) пропорциональны соответственно суммарной длине всех ответвлений  $NQ/q$  и длине основной цепи  $Q$ . Поэтому  $G_{01}/G_{0B} \sim N/q$ . Постоянная  $G_0$  для всех макромолекулы ( $G_0 = G_{01} + G_{0B} \sim T(N_c a^3)$ ) зависит от температуры и плотности зацеплений. Таким образом,  $G_{01} \sim G_0 N/(N+q)$ ,  $G_{0B} \sim G_0 q/(N+q)$ .

Рассмотрим сначала случай  $\omega\tau_1 \ll \omega\tau \ll 1$ . Из формулы (22) следует, что вязкость за счет основных цепей  $\eta_B(\omega)$   $G_{0B}\tau(1-i\omega\tau) \sim \frac{G_0 q}{N+q} \tau(1-i\omega\tau)$ .

Вязкость за счет ответвлений определяется выражением (16)

$$\eta_1(\omega) \sim \frac{G_0 N_c}{N+q} \tau_1 \left( 1 - i \frac{\omega\tau_1}{2} \right) \quad (23)$$

Из приведенных соотношений видно, что при достаточно длительном внешнем воздействии (т. е. в области  $\omega\tau \ll 1$ ) основной вклад в вязкость расплава гребнеобразных макромолекул дают релаксационные процессы в основных цепях:  $\eta_1(\omega) \ll \eta_B(\omega)$ . Полная вязкость расплава в этом случае

$$\eta(\omega) = \eta_B(\omega) + \eta_1(\omega) \approx \frac{Q^3 G_0 \tau_1}{N_c (N+q)}, \quad \omega \ll \frac{1}{\tau_1}, \quad (24)$$

где  $\tau$  и  $\tau_1$  определяются соответственно выражениями (12) и (13). Теперь исследуем область  $\omega\tau \gg 1$ . Из формулы (22)

$$\eta_B(\omega) \approx \frac{G_0}{\omega} \left( -i + \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{\omega\tau} \right) \quad (25)$$

Если  $\omega\tau_1 < 1$ , то для  $\eta_1(\omega)$  справедливо приближенное равенство (23). При частоте внешнего воздействия

$$\omega_0 \sim \frac{1}{\tau_1} \frac{N}{Q} \sqrt{\frac{N_c}{Q}}$$

действительные части выражений (23) и (25) оказываются примерно равными друг другу:  $\eta_1' \approx \eta_B'$ . Полная вязкость расплава

$$\eta(\omega) \approx \frac{G_0}{\omega} \left( -i + \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{\omega\tau} \right), \quad \frac{1}{\tau} \ll \omega \ll \omega_0 \quad (26)$$

$$\eta(\omega) \approx G_0 \frac{N_c}{N+q} \tau_1 \left( 1 - \frac{i\omega\tau_1}{2} \right), \quad \omega_0 \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_1} \quad (27)$$

Формула (27) справедлива и в случае, когда движением основных цепей можно пренебречь:  $\omega \gg \omega_0$ . Наконец, при еще более высоких частотах внешнего воздействия ( $\omega \tau_1 \gg 1$ ) вязкость расплава

$$\eta(\omega) \approx G_0 \frac{N_c}{N+q} \tau_1 (1-i), \quad \frac{1}{\tau_1} \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_2} \quad (28)$$

$$\eta(\omega) \approx G_0 \frac{N_c}{N+q} \frac{1}{\omega \tau_2} \left( \frac{1}{\omega} - i\tau_1 \right), \quad \omega \gg \frac{1}{\tau_2} \quad (29)$$

Два последних соотношения следуют из формулы (16);  $\tau_1$  и  $\tau_2$  определяются равенствами (12) и (13) соответственно.

Полученные выражения (24), (26)–(29) описывают зависимость динамической вязкости расплава гребнеобразных макромолекул от частоты внешнего воздействия в различных частотных областях.

В заключение благодарим А. Р. Хохлова за плодотворные обсуждения и ценные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Соголова Т. И. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 5. С. 530, 540, 551.
2. Де Жен П. Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1981.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977.
4. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 3. P. 572.
5. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 12. P. 1789, 1802, 1818; 1979. V. 75. P. 38.
6. Grassley W. W. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 47. P. 67.
7. De Gennes P. G. // J. phys. 1975. V. 36. № 10. P. 1199.
8. Doi M., Kuzuu N. Y. // Polymer Letters. 1980. V. 18. № 4. P. 775.
9. Pearson D. S., Helfand E. // Faraday Symp. Chem. Soc. 1983. V. 18. № 1. P. 189.
10. Pearson D. S., Helfand E. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 888.
11. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980.
12. Graessley W. W., Roovers J. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 5. P. 959.
13. Raju V. R., Menezes E. V., Graessley W. W. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 8. P. 1668.
14. Graessley W. W. // Physical Properties of Polymers. Wash., 1984. P. 97.
15. Kramers H. A. // Physica. 1940. V. 7. № 4. P. 284.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
15.V.1986

УДК 541.64:542.944.1

#### ПРОСТОЙ СПОСОБ ИОДИРОВАНИЯ ПОЛИСТИРОЛА

Степаненко Г. М., Сиянко П. И., Меркушев Е. Б.

В настоящее время полимеры, содержащие функциональные группы, находят все более широкое применение в препаративном органическом синтезе. С этой точки зрения иодсодержащие полимеры представляют особый интерес по двум причинам. Во-первых, атом иода через реакцию литирования можно гладко заменить на самые разнообразные функциональные группы [1]; во-вторых, на основе иодсодержащего полимера легко создать полимерную иодониевую соль, иодозохлорид, иодозокарбоксилат [2, 3] или иодозофторид [4], обладающие всем комплексом полезных свойств мономерных соединений [5]. Иодированный ПС служит для приготовления функционализированных полимеров вообще и полимеров с поливалентным иодом в частности [6]. Его можно получить иодированием полистирола при повышенной температуре в органических растворителях в присутствии иодноватой кислоты [7] или пятиокиси иода [2]. Не-