

10. Могилевский Л. Ю., Дембо А. Т., Свергун Д. И., Фейгин Л. А. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 3. С. 587.
11. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 300 с.
12. Щедрин Б. М., Фейгин Л. А. // Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 159.
13. Цукрук В. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С., Фрейдзон Я. С., Могилевский Л. Ю., Бойко Н. И., Шибаев В. П. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 6. С. 1920.
14. Шилов В. В., Цукрук В. В., Гурьевич Л. А., Тарасов В. П., Розенберг Б. А., Ерофеев Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2420.
15. Цукрук В. В. // Композиц. полимерные материалы. 1986. № 31. С. 38.
16. Polymeric Liquid Crystals/Ed. by Blumstein A. N. Y. 1985. 450 p.
17. Takhashi Y., Tadokoro H. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 5. P. 672.
18. Кругляк Н. Е., Шилов В. В., Липатов Ю. С. // Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. С. 3.
19. Меркульева А. А. Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
20. Структурные особенности полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Киев, 1979. 200 с.
21. Цукрук В. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С., Могилевский Л. Ю., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Гребнева В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 705.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
11.V 1987

Институт кристаллографии
АН СССР

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

УДК 541(64+515) : 549.942

ДИГЛИЦИЛАМИНОДИФЕНИЛДИСУЛЬФИДЫ КАК ИНИФЕРТЕРЫ И КАРБОЦЕПНЫЕ МАКРОИНИЦИATORЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Шабельс Б. М., Рудковская Г. Д., Власов Г. П.

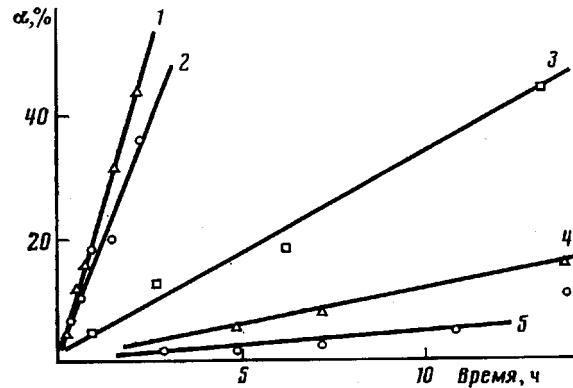
Как известно из литературы, некоторые дисульфиды являются инифтерами (одновременно инициаторами, обрывателями и передатчиками цепи) как при термическом инициировании в присутствии ДАК, так и при фотоинициировании [1–3]. С целью получения макроинициаторов с аминогруппами достаточной основности, способных вести полимеризацию N-карбоксиангидридов α -аминокислот, для синтеза блок-сополимеров нами были синтезированы орто- и парадиглициламинодифенилдисульфиды (*o*-ДГ и *n*-ДГ). Для подтверждения того, что они являются инифертами, провели сравнение их свойств со свойствами ранее описанных орто- и парадиаминодифенилдисульфидов (*o*-ДА и *n*-ДА) [1].

Из рисунка, где представлены кинетические данные по полимеризации ММА в ТГФ при УФ-облучении, видно, что скорости полимеризации на *o*-ДГ и *n*-ДГ (кривые 1 и 2) значительно выше, чем на *o*-ДА и *n*-ДА (кривые 4, 5) и чем скорость полимеризации в отсутствие дисульфидов (кривая 3).

Свойства их как передатчиков цепи приведены в табл. 1. Для расчета константы передачи цепи на инициатор использовали формулу Майо $C = \frac{[M]}{[I]} \left(\frac{1}{\bar{P}} - \frac{1}{\bar{P}_0} \right)$, где C — константа передачи; $[M]$, $[I]$ — концентрации мономера и инициатора; \bar{P}_0 — средняя степень полимеризации образца, полученного без добавления регулятора; \bar{P} — средняя степень полимеризации получившегося полимера [3, 4]. Так как процесс ведется до ма-

лых конверсий, расходом дисульфида как инициатора можно пренебречь. Справедливость такого подхода подтверждается и тем фактом, что $[\eta]$ и соответственно степень полимеризации не зависят от интенсивности облучения (расстояния до УФ-лампы), т. е. определяющей реакцией является передача цепи на соответствующий дисульфид (табл. 2). Из этих данных по фотополимеризации ММА в растворе можно сделать вывод о том, что *o*-ДГ и *n*-ДГ, сохраняя свойства хороших регуляторов-передатчиков цепи, при этом являются инициаторами полимеризации, в то время как *o*-ДА и *n*-ДА замедляют процесс.

Нами было показано [5], что количество концевых групп в макроинициаторах ($M = (8-150) \cdot 10^3$) для ПС равно 2-2,5, для ПММА — 1,5-2. Один из образцов ПММА фракционировали на 9 фракций; основная фрак-



Зависимость конверсия α — времени полимеризации ММА в 50%-ном растворе в ТГФ при УФ-облучении. $[M]/[I] = 358$. Инициатор: 1 — *n*-ДГ, 2 — *o*-ДГ, 4 — *o*-ДА, 5 — *n*-ДА; 3 — без инициатора

ция ($M = 97 \cdot 10^3$) имела эквивалент по аминогруппам $47 \cdot 10^3$, т. е. полимер имел две концевые группы. Для образца полиметилметакриламида, полученного в диоксане с 2,6% *o*-ДГ при УФ-облучении, ММ, определенная в воде осмометрией, составляла $17 \cdot 10^3$, а эквивалент аминогрупп, определенный спектрофотометрически по реакции с нингидрином, был равен $9,3 \cdot 10^3$, т. е. число аминогрупп на молекулу было также равно двум. Следовательно, рассматриваемые соединения, *o*-ДГ и *n*-ДГ, являются обрывателями цепи.

Таким образом, синтезированные *o*-ДГ и *n*-ДГ являются инифертерами, дают возможность получать и гидрофобные (ПММА, ПС) и гидрофильные (поли-*N*-метилметакриламид) макроинициаторы в широком диапазоне ММ, содержащие две аминогруппы на молекулу полимера. Описанные макроинициаторы используются для получения блок-сополимеров типа А—В—А [5, 6].

o-ДА получали восстановлением *bis-(o*-нитрофенил)дисульфида гидразин-гидратом [7]. *n*-ДА синтезировали по методике [8]. Синтез *o*-ДГ описан ранее [9]. Для получения *n*-ДГ ацилировали *n*-ДА в этилацетате хлорангидридом фталилглицина при комнатной температуре в присутствии триэтиламина (выход 79%, т. пл. 304°). Найдено, %: N 9,06; 8,86; S 10,15; 10,33. $C_{32}H_{22}O_6N_4S_2$. Вычислено, %: N 9,00; S 10,30. Фталильную защиту снимали этилендиамином в этаноле при нагревании на водянной бане. Продукт *n*-ДГ очищали перекристаллизацией из ТГФ+CHCl₃ и хроматографией на силикагеле, элюируя метанолом (т. пл. 122°). УФ-спектр (метанол): 262 нм ($\epsilon = 34 \cdot 10^3$). Найдено, %: C 52,40; 52,22; H 5,03; 5,03; N 15,03; 14,90; S 17,3; 17,5. $C_{18}H_{18}O_2N_4S_2$. Вычислено, %: C 53,02; H 5,01; N 15,46; S 17,7.

Стирол, ММА, *N*-метилметакриламид очищали обычными способами, перегоняли в вакууме и сразу использовали для полимеризации, которую вели в запаянных под азотом пирексовых ампулах. Ртутная лампа ПРК-2 находилась в 25 см от ампул и работала в стабилизированном режиме. Реакционную смесь переосаждали в метанол

Таблица 1

Значения констант передачи

Мономер, условия полимеризации	Инициатор	[M] : [I]	Конверсия, %	$[\eta]$ (ДМФА, 20°), дл/г	$M \cdot 10^3$	C
ММА, 50%-ный раствор в ТГФ, УФ-облучение	o-ДА	358	7,5	0,088	15,7	2,2
	n-ДА	358	11	0,105	20,7	1,6
	o-ДГ	358	12	0,14	32	1,0
	n-ДГ	358	10	0,143	33	0,9
	-	-	13	0,63	332	-
Стирол в массе, УФ-облучение	o-ДА	113	17	0,055	5,1	2,2
	o-ДА	685	9,6	0,15	27	2,5
	n-ДА	226	20,8	0,099	13,6	1,6
	n-ДА	803	14	0,21	47	1,6
	o-ДГ	415	11	0,12	18,8	2,2
	o-ДГ	804	6,9	0,17	34	2,2
Стирол, 0,05% ДАК, 50°	-	-	1,3	0,84	427	-
	n-ДА	238	8	0,28	76,4	0,27 (0,24 [1])

Таблица 2

Влияние интенсивности облучения на характеристическую вязкость продукта полимеризации
(50%-ный раствор MMA в ТГФ на o-ДГ (0,7 вес. %); [M] : [I] = 448)

Расстояние до лампы, см	Время облучения, ч	Конверсия, %	Скорость полимеризации, %/ч	$[\eta]$ (ДМФА, 20°), дл/г
13	1,5	36,1	24	0,17
36	2,5	29,0	11,6	0,17
80	3,7	31,5	8,5	0,17

или этанол, фильтровали, сушили в вакуум-эксикаторе и определяли конверсию. Образцы для титрования переосаждались 2–3 раза. Вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде при 20° в ДМФА. Для расчета ММ использовали уравнения $[\eta] = -1,73 \cdot 10^{-4} M^{0.645}$ [10] (для ПММА) и $[\eta] = 3,18 \cdot 10^{-4} M^{0.603}$ [11] (для ПС). Аминогруппы полимеров титровали 0,04 н. хлорной кислотой потенциометрически (рН-метр pH-121 (СССР)): ПММА – в ледяной уксусной кислоте, ПС – в смеси диоксан : уксусная кислота = 2 : 1. Поли-N-метилметакриламид переосаждали из этанола в ацетон. Содержание концевых аминогрупп определяли реакцией с нингидрином, сравнивая интенсивности поглощения при 570 нм с таковой для продукта реакции глицина с нингидрином [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Pirson R. M., Costanza A., Weinstein A. // J. Polymer Sci. 1955. V. 17. № 84. P. 221.
2. Otsu T., Yoshida M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 2. S. 127.
3. Леплянин Г. В., Рафиков С. Р., Барисова Э. Г., Корчев О. И., Галин Ф. З. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 597.
4. Оцу Т., Мотоока Х. // Когэ кагаку дзасси. 1959. Т. 62. № 2. С. 287.
5. Власов Г. П., Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Шабельс Б. М., Мартюшин С. В. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 126.
6. Vlasov G. P., Rudkovskaya G. D., Ovsyannikova L. A. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 11. S. 2635.
7. Möhlau R., Beuschlag H., Köhres H. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1912. B. 45. S. 133.
8. Прайс Ч., Стэси Г. // Синтезы органических препаратов. Т. 4. М., 1953. С. 150.
9. Власов Г. П., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Комогорова Т. А., Соколова Т. А., Шепелевский А. А. // А. с. 664970 СССР // Б. И. 1979. № 20. С. 91.

10. Reddi C. R. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. P. 32.
11. Tsimpris C. W., Suryanaryan B., Mayham M. // J. Polymer. Sci. A-2. 1972. V. 10. № 9. P. 1837.
12. Коренман Н. М. Фотометрический анализ. М., 1975. С. 167.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.V 1987

УДК 541.64 : 536.7

СТЕКЛОВАНИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ

Шибанов Ю. Д., Раджабов Т. М.

В смесях полимеров с сильно различающимися температурами стеклования T_g часто встречается ситуация, когда критическая температура смешения находится в интервале между T_c компонентов или вблизи нее. В таких системах стеклование может влиять на процесс расслаивания. Возможны две основные ситуации: смесь обладает либо ВКТС, либо НКТС. Первый случай обнаружен и исследовался в работах [1–4]. Настоящая работа посвящена исследованию наложения расслаивания с НКТС и стеклования.

Объектом исследования служила смесь полиариленсульфоноксида (ПАСО) с $M_n = 4,4 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 2,28$ и ПЭО с $M_n = 7,5 \cdot 10^4$. Содержание ПЭО в смеси составляло 40 вес. %. Смесь готовили смешением через общий растворитель (ТГФ) с последующим его выпариванием на воздухе и откачкой в вакууме при 340 К в течение 2 сут.

Границу расслаивания строили по точкам помутнения. Скорость изменения температуры составляла 0,05 град/мин (описание метода дано в работе [5]). Динамические механические свойства твердых пленочных образцов изучали методом акустического резонанса на продольных волнах (метод и устройство описаны в работе [6]). Вязкость расплава при различных температурах исследовали на ротационном вискозиметре ПИРСП-03 с рабочим узлом конус – плоскость при заданных скоростях сдвига в диапазоне $8,62 \cdot 10^{-2}$ – $0,116$ об/с. По кривым течения определяли значения наибольшей ньютоновой вязкости. Температуру плавления ($T_{пл}$) и T_c определяли методом ДСК при скорости нагревания 20 град/мин. Образцы для ДСК перед исследованием отжигали в однофазной области и затем долго выдерживали при комнатной температуре.

Фазовая диаграмма характеризуется наличием НКТС (рис. 1). В однофазной области смесь является жидкостью. При переходе из однофазной области в двухфазную смесь распадается на две фазы. В этой работе не исследован механизм распада, однако с большой вероятностью можно считать, что в смеси с 40 % ПЭО происходит спинодальное разделение. Если изображающая точка находится в двухфазной области ниже точки Г с координатами T_r , x_r (для данной смеси $T_r \approx 393$ К, $x_r \approx 7\%$ ПЭО), то вязкости фаз должны сильно различаться из-за различия T_c -компонентов. Если же система переводится из однофазной области в двухфазную выше T_r , одна из фаз, на которые распадается смесь при расслаивании, должна застеклиться уже в процессе распада, затормаживая тем самым фазовое разделение на определенной стадии. T_c этой фазы должна находиться (несколько выше) температуры отжига $T_{отж.}$.

Действительно, увеличение температуры в однофазной области приводит к обычному снижению вязкости (рис. 2). При пересечении границы расслаивания вязкость начинает быстро возрастать и достигает значений, характерных для вязкости расплава вблизи T_c . При температурах > 370 К вязкость увеличивается настолько, что ее невозможно измерить использованным методом, и образец превращается в хрупкое стекло белого цве-