

между узлами образующейся физической сетки перестают быть гауссовыми, и теория высокоэластичности в этом случае не может быть применена. В реальных полимерных системах, как правило,  $v_{\text{ф.р.}}/v_2 < 1$ . Фазовые диаграммы для этого случая при различных значениях параметров взаимодействия  $\chi_1$  и  $\chi_2$  представлены на рис. 4.

Таким образом, если температурный интервал высокоэластичности в реальных полимерных системах с физической сеткой зависит от качества растворителя по отношению к функциональным группам, образующим узлы физической сетки, то фазовое равновесие в такой системе зависит от селективности растворителя по отношению к звеньям основных цепей полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Гембицкий Л. С., Серова Е. А., Григорьева В. А., Губенкова В. А., Губенкова Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1256.
2. Koltisko B., Keller A., Litt M., Baer E., Hiltner A. // Macromolecules. 1986. № 19. Р. 1207.
3. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
4. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. 1988. Б. Т. 30. № 2. С. 144.
5. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Махонина Л. И., Королев Г. В., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 485.
6. Каргин В. А., Малинский Ю. М. // Докл. АН СССР. 1950 Т. 73. № 5. С. 967.
7. Tanaka T. // Polymer. 1979. V. 20. P. 1404.

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию:  
16.04.90

Отделение Института химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541(64+515):542.952

© 1991 г. Б. В. Ревнов

## ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В УСЛОВИЯХ ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЙ ПО МЕХАНИЗМУ БИРАДИКАЛЬНОГО ОБРЫВА В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Приведены данные о ММР и полидисперсности мгновенно образующегося полимера в условиях глубоких конверсий при радикальной изотермической полимеризации стирола и метилметакрилата. Условия проведения полимеризации обуславливают определяющее влияние процессов бирадикального обрыва макрорадикалов в механизме формирования ММР полимера в области малых и глубоких конверсий. На основе анализа данных, полученных методом ГПХ, установлено, что образующийся полимер характеризуется унимодальным ММР. Полидисперсность образующегося полимера в области глубоких конверсий изменяется в пределах 2–3,5. Зависимость константы обрыва макрорадикала от ММ оказывает заметное влияние на процесс формирования ММР, величина показателя степени в зависимости этой константы от ММ предположительно должна быть  $\leq 2$ .

Механизм процесса формирования ММР полимера в условиях глубоких конверсий характеризуется рядом особенностей, связанных с зависимостью константы обрыва макрорадикала  $k_0$  от его ММ [1–3]. Известно, что величина ММ мгновенно образующегося полимера определяется реак-

ниями передачи цепи и реакциями бирадикального обрыва. Так, для величины среднечисленной степени полимеризации  $P_{nx}$  образующегося полимера имеем

$$\frac{1}{P_{nx}} = C_m + C_s \frac{[S]_x}{[M]_x} + \frac{k_{ox}^{0,5} (v_n)^{0,5}}{k_p [M]_x} \quad (1)$$

Здесь  $C_m$ ,  $C_s$  — относительные константы передачи цепи на мономер и на  $s$ -агент,  $k_{ox}$  — усредненная величина константы обрыва макрорадикалов. Чтобы определяющая роль в процессе формирования ММР полимера принадлежала реакциям бирадикального обрыва, необходимо выполнение условия

$$C_m + C_s \frac{[S]_x}{[M]_x} < \frac{k_{ox} (v_n)^{0,5}}{k_p [M]_x} \quad (2)$$

В противном случае величины ММ образующегося полимера определяются реакциями передачи цепи, а формирование ММР полимера происходит по известному механизму [4].

Современные представления о процессе формирования ММР полимера при глубокой конверсии в условиях, удовлетворяющих неравенству (2), предполагают образование полимера со значением полидисперсности от двух до четырех [1–3, 5]. В области глубоких конверсий в однородной системе и при сохранении квазистационарности концентрации радикалов предполагается образование ММР полимера с унимодальным, и в некоторых случаях с бимодальным ММР. Считается, что зависимость  $k_o$  от ММ макрорадикала описывается соотношением  $k_o \sim M^{-n}$ , причем величина  $n$  варьируется в пределах 0–2 (унимодальное ММР) и 0–2,5 (бимодальное ММР) [2, 5]. Известные в литературе экспериментальные данные о форме и параметрах ММР мгновенно образующегося полимера не позволяют уточнить указанные представления. Это связано с тем, что ряд данных о параметрах ММР получен для процессов, в которых условие (2) не выполняется, а другие данные неоднозначны. Так, в работе [6] приведены данные о бимодальном характере ММР накопленного и образующегося в условиях глубоких конверсий ПММА, в работе [7] сообщается о формировании бимодального и унимодального ММР со значением полидисперсности до  $\sim 6$ , в работе [8] сообщается, что бимодальное ММР полимера достигается только при нарушении изотермичности полимеризации, чем ставится под сомнение результаты работ [6, 7]. Следует отметить, что известные данные относятся в основном к процессам полимеризации ММА, для которых характерно сильное развитие гель-эффекта. В настоящей работе также исследованы процессы формирования ММР в условиях слабого гель-эффекта (при полимеризации стирола).

Полимеризацию мономеров (ММА и стирола) производили в стеклянных, диаметром 2 мм и толщиной стенок 0,5 мм, ампулах. Ампулы вакуумировали, мономеры и инициаторы предварительно очищали. Использовали инициаторы: ДАК при полимеризации MMA при 70° в концентрации  $2,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л, перекись бензоила при полимеризации стирола при 85° в концентрации  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Условия проведения процессов определяют преобладающее влияние реакций бирадикального обрыва на процесс формирования ММР полимеров в области малых и больших (до значения  $X \leq 0,95$ ) величин конверсии систем. За кинетикой процесса следили с применением метода ТГА [9], а также на основании данных гравиметрического анализа. Ампулы с реакционными смесями, характеризующиеся различными значениями конверсии и временем полимеризации, отбирали из термостата и обрабатывали по методике [8]. Параметры ММР полимеров, форму ММР определяли методом ГПХ. Использовали хроматограф «Уотерс-501» с хроматографическими колонками, заполненными стирогелем. Растворителем служил метилэтилкетон.

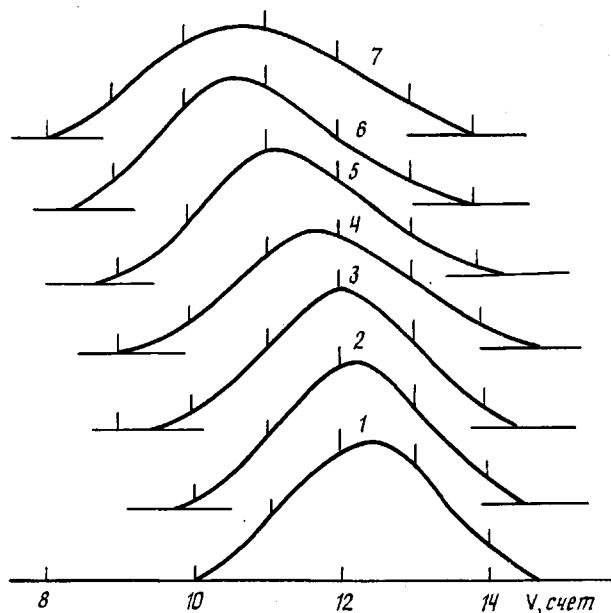


Рис. 1. Разностные хроматограммы, отражающие форму ММР мгновенно образующегося ПММА. Инкременты конверсии  $\Delta X = 0-0,125$  (1),  $0,125-0,23$  (2);  $0,23-0,3$  (3);  $0,3-0,39$  (4);  $0,39-0,52$  (5);  $0,52-0,78$  (6);  $0,78-0,95$  (7)

Установлено, что форма ММР образцов полимеров (ПС, ПММА), выделенных при различных значениях конверсии, постоянно унимодальна. С ростом конверсии наблюдается расширение хроматограмм, перемещение начала и точки максимума хроматограммы в область меньших счетов (или больших ММ). Данные о форме и параметрах ММР мгновенно образующегося полимера получены при обработке данных ГПХ-анализа по методике выделения разностных хроматограмм [6, 10]. Методика заключается в процедуре графического вычитания хроматограммы полимера с меньшим значением конверсии из хроматограммы полимера, выделенного при большем значении конверсии.

На рис. 1 представлены результаты применения такого метода. Установлено, что форма разностной хроматограммы, отражающей ММР мгновенно образующегося полимера, постоянно сохраняет унимодальный характер. Мгновенно образующийся полимер имеет параметры ММР, практически идентичные с накопленным полимером до значения конверсии  $X \sim 0,2-0,3$  вес. долей. При больших значениях конверсии образуется полимер с большими значениями ММ (разностные хроматограммы сдвигаются в область малых значений счетов  $V$ ), а также с повышенной полидисперсностью ММР. Последнее проявляется в расширении разностных хроматограмм. Такие изменения ММР мгновенно образующегося полимера с ростом конверсии системы зафиксированы как в изученных процессах полимеризации MMA, для которого характерно сильное развитие гель-эффекта, так и в процессе полимеризации стирола, для которого характерно слабое и скрытое его проявление.

Из полученных данных рассчитали параметры ММ накопленного и образующегося полимера, определили величины полидисперсности мгновенно образующегося продукта. Эти данные приведены на рис. 2 и 3. Видно, что в области глубоких конверсий в условиях, удовлетворяющих неравенству (2), образуется полимер со значением полидисперсности ММР в интервале 2–3,5 (рис. 3). Полученные данные позволяют предполагать, что показатель  $n$  в зависимости  $k_o$  от ММ макрорадикалов не превосхо-

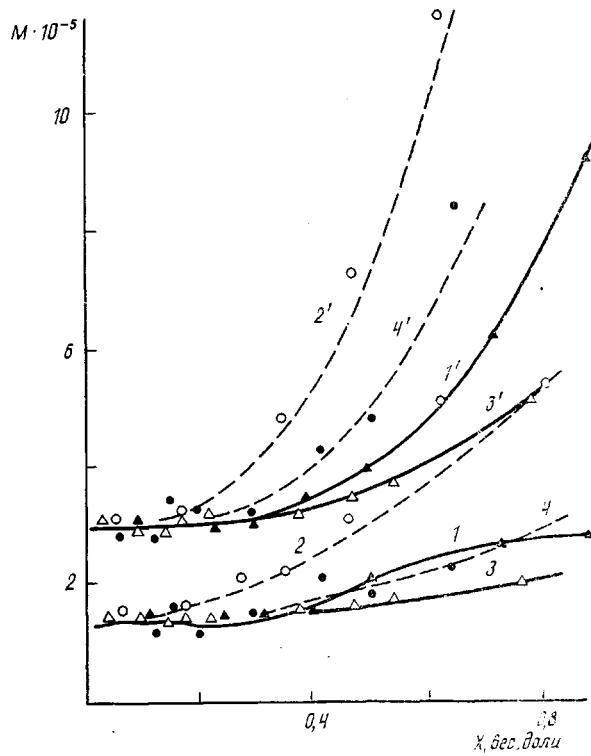


Рис. 2. Изменение в процессе полимеризации стирола (1, 1', 2, 2') и ММА (3, 3', 4, 4') величин ММ накопленного полимера и мгновенно образующегося продукта полимеризации. Приведены значения  $\bar{M}_n$  (1, 1', 3, 3') и  $\bar{M}_w$  (2, 2', 4, 4') накопленного полимера (1-4) и образующегося продукта (1'-4')

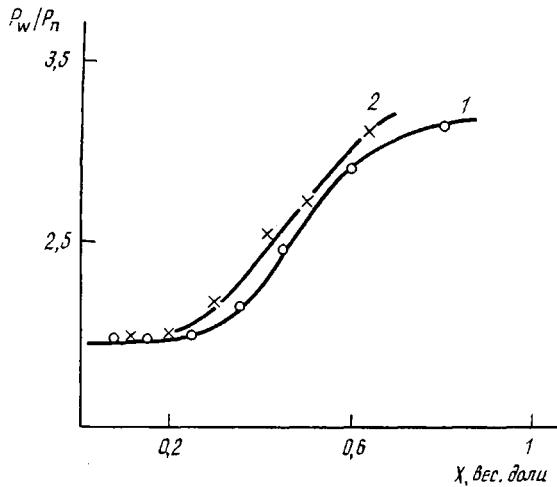


Рис. 3. Изменение полидисперсности мгновенно образующегося полимера при полимеризации стирола (1) и ММА (2)

дит двух. Данные работы [11] показывают, что в процессах полимеризации стирола и ММА  $n \leq 0.5$  при  $X \leq 0.5$ . Следовательно, теоретические представления о существовании сильной зависимости  $k_o$  от ММ макрорадикалов с  $n > 2$  не находят подтверждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган С. И., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 719.
2. Soh S. K., Sondberg D. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 1299.
3. Будгов В. П., Коган С. И., Подосенова Н. Г. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 4. С. 883.
4. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л., 1965. 295 с.
5. Stickler M., Panke D., Hamilec A. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 9. P. 2243.
6. Balke S. T., Hamilec A. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1973. V. 17. P. 906.
7. Voquinico J. S. T., Brooks W. // Makromolek. Chem. 1983. В. 184. № 8. S. 1623.
8. Ревнов Б. В., Барсуков И. А., Будгов В. П., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 25. № 7. С. 488.
9. Арулин В. И., Ефимов Л. И. // Тр. по химии и технологии. Горьк. гос. ун-та. 1970. Вып. 2. С. 74.
10. Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 23. № 1. С. 43.
11. Будгов В. П., Ревнов Б. В., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 263.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
07.05.90

Ленинградский институт  
машиностроения

УДК 541.64 : 547.1'128

© 1991 г. И. А. Инаридзе, О. В. Мукбаниани, В. А. Ачелашвили  
В. Ю. Левин, Л. М. Хананашвили

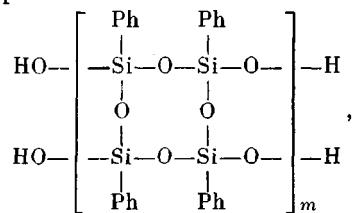
### ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ СО СПИРОАТОМАМИ КРЕМНИЯ И ТИТАНА В ЦЕПИ

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации олигофенилсилесквиоксанов с гидроксильными группами на концах (олиготетролов) с  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  и  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  синтезированы лестничные полифенилсилоксаны со спироатомами кремния и титана в цепи. Термомеханическим, рентгеноструктурным и термогравиметрическим анализами полученных полимеров установлено, что при одной и той же длине олигофенилсилесквиоксанового фрагмента замена спироатома кремния на титан существенно не влияет на физико-химические свойства спиролестничных полимеров.

В литературе имеются сведения о полимерах, содержащих моноциклические силесквиоксановые звенья между спироатомами кремния [1–3] и титана [4] в цепи. Однако отсутствуют данные о полимерах, содержащих олигоциклические силесквиоксановые фрагменты со спироатомами кремния и титана в цепи.

С целью синтеза подобных полимеров нами исследована гетерофункциональная конденсация (ГФК) олиготетролов с различной степенью полимеризации с четыреххлористым кремнием, тетраэтоксисилиланом и тетрабутоксититаном при равномольном соотношении исходных компонентов.

Исходные олиготетролы



где  $m = 5–46$  получали гомофункциональной термической поликонденсацией 1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилциклотрасилоксана в то-