

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**БЛОК-ПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА И ИЗОПРЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
БУТИЛЛИТИЯ**

*А. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пырков,  
В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель*

Ранее [1] было показано, что при катализитической полимеризации дивинила и изопрена под действием бутиллития могут быть получены практически монодисперсные полимеры, молекулярные веса которых могут быть заданы соответствующим проведением полимеризации. Подобная, полностью контролируемая полимеризация оказывается возможной в двух случаях: 1) когда реакция обрыва роста цепей заключается в образовании высокомолекулярных металлоорганических соединений, способных вновь стать центрами полимеризации, или 2) когда практически отсутствует реакция обрыва роста цепей, т. е. начавшие расти полимерные молекулы продолжают свой рост до тех пор, пока не будет исчерпан весь мономер, и когда можно пренебречь случайными реакциями за счет примесей, приводящими к необратимому разрушению активных молекул [2]. Аналогичные результаты изложены в работах Шварца [3], который применил очень удачный термин «живые цепи». Получающиеся при этом молекулярно-весовые распределения являются неравновесными [3], так как в каждый данный момент полимеризующаяся система представляет собой набор «живых», т. е. способных к дальнейшему росту, цепей. При выполнении сформулированных выше условий и при достаточной длительности процесса единственной причиной полидисперсности (кроме обычного статистического разброса) оказывается неодновременность инициирования роста всех цепочек. Однако при такой постановке опыта, когда мономер непрерывно прибавляется к интенсивно перемешиваемому раствору катализатора, можно добиться участия в реакции полимеризации всех молекул катализатора. Поскольку в дальнейшем количество растущих цепей остается неизменным (обрыв цепей отсутствует), а добавлять мономер можно сколь угодно долго — в течение многих часов, то первоначальные различия времени жизни отдельных цепочек быстро нивелируются, и ширина результирующего распределения должна определяться лишь отношением времени, затраченного на инициирование, к времени роста, задаваемому оператором. Опыт подтверждает эти общие соображения [1].

Изложенный метод живых цепей наряду с получением монодисперсных продуктов позволяет очевидным образом получать блок-полимеры наперед заданного состава (на это указывает и Шварц). В самом деле, окончание реакции в результате исчерпания мономера отнюдь не означает «смерти» живых цепей: при добавлении новой порции мономера реакция немедленно возобновляется. Следовательно, при добавлении мономера иного сорта на исходных полимерных цепочках начнется рост новых цепей, — уже иного состава. Этот процесс можно легко регулировать. После наращивания блока желаемой длины (определенной исключительно количеством добавленного второго мономера) к системе может быть вновь добавлен

первый мономер — или, при желании, третий, — и этот процесс может быть продолжен сколь угодно долго. Поскольку каждый раз при этом должны получаться практически монодисперсные блоки, легко видеть, что метод живых цепей на самом деле должен позволить регулировать не только химический состав получающегося блок-полимера, но и более тонкие его характеристики, как-то: общее количество блоков, размеры каждого блока, количество блоков различных сортов и порядок чередования этих блоков. Эти особенности выделяют метод живых цепей из числа прочих как единственный метод, позволяющий получать блок-полимеры упорядоченного и контролируемого состава.

В настоящей работе описано получение таких блок-полимеров изопрен-на и стирола. Статья содержит препартивную и аналитическую части. Если первая не нуждается в дополнительных комментариях, то в отношении второй необходимо отметить следующее. Анализ состава блок-полимеров обычными методами вообще очень затруднен в первую очередь потому, что они, как правило, обладают выраженной гетерогенностью не только по молекулярным весам, но и по механическому составу. В нашем случае ни то, ни другое не должно иметь места, но все же гомогенность этих блок-полимеров необходимо доказать. Далее, следует доказать, что полученный полимер — гибридный полимер, а не механическая смесь не связанных между собой цепочек двух сортов. Наконец, если даже это доказано, необходимо еще убедиться, что это на самом деле блок-полимер, а не обычный статистический сополимер. Лишь после того, как все это доказано, имеет смысл заниматься исследованием состава и непосредственно проверять исходные представления, сформулированные выше.

Этим обусловлена необходимость комбинации большого числа методов физико-химического и химического анализа и та их последовательность, которая будет видна из соответствующей части статьи. Вначале методами турбидиметрического титрования и УФ-спектроскопии доказывается, что полученные полимеры не являются механической смесью полистирола и изопренового синтетического каучука. Далее доказывается, что полимер в самом деле состоит из дискретных блоков. Для этой цели посредством селективного окисления по месту двойных связей ликвидируют все изопреновые звенья. Если остающийся продукт (полистирол) при этом достаточно высокомолекулярен, это значит, что после окисления остались настоящие блоки полистирола и, следовательно, были ликвидированы также блоки полизопрена. Если же после окисления получится низкомолекулярный продукт, это будет означать, что никакого блок-полимера не было. Мы покажем ниже, что при окислении в самом деле удается выделить достаточно большие блоки, состоящие из чистого полистирола. После этого уже исследовали количественный состав блок-полимера; для этого вновь применяли УФ-спектроскопию, а также определяли парциальные удельные объемы и измеряли показатели преломления пленок. Наконец, оценивали молекулярный вес полистирольных блоков и блок-полимера в целом.

### Экспериментальная часть

Изопрен очищали от стабилизатора, альдегидов, кетонов и других примесей промывкой 10%-ным раствором калийметабисульфита, 10%-ным раствором едкого натра, дистиллированной водой, сушили хлористым кальцием и едким натром и перегоняли на ректификационной колонке. Непосредственно перед полимеризацией изопрен дополнительно сушили металлическим натрием и вторично перегоняли.

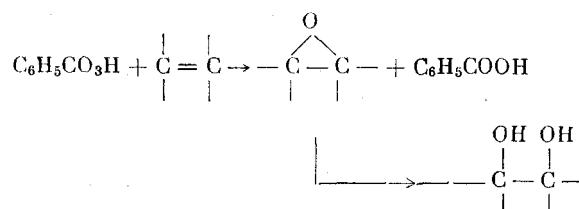
Стирол очищали так же, как изопрен. Бутиллитий получали по методике Джильмана [4]. Гексан и бензол очищали от предельных соединений концентрированной серной кислотой, промывали водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием и едким кали и перегоняли. Перед полимеризацией подсушивали бутиллитием и вторично перегоняли.

Азот (технический) пропускали для удаления кислорода через три колонки с раствором  $Cu_2Cl_2$  в водном аммиаке, сушили, пропуская через колонки с твердым хлористым кальцием и едким калием, концентрированной серной кислотой и 50%-ным раствором триэтилалюминия в ксилоле.

**Синтез блок-полимера.** Полимеризацию проводили в хорошо высушенной системе, в атмосфере азота, в отсутствие кислорода и следов воды.

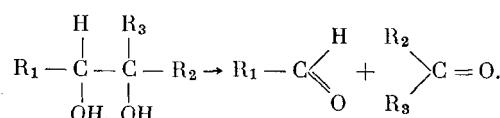
В качестве растворителя применяли гексан или бензол, в качестве катализатора — бутиллитий (концентрация 0,04—0,05 моль/л), температуру выбирали немного ниже температуры кипения растворителя (66—69° в случае гексана и 77—80° в случае бензола). Это позволяло по интенсивности кипения раствора грубо следить за ходом полимеризации. В колбу с мешалкой, содержащей растворитель и катализатор, вводили порцию изопрена. В результате полимеризации изопрена образовывался I блок — полизопрен. Порцию второго мономера — стирола — вводили через 10—15 мин. после прекращения кипения раствора. Стирол, присоединяясь к полизопрену, давал II блок — полистирол и т. д. Таким путем были получены полимеры с ожидаемым числом блоков (3, 4, 5, 7 и 9) и содержанием стирола от 25 до 90 вес. %. Подробно исследовался полимер, содержащий 40% стирола и состоящий из ожидаемого числа блоков 9 (из них 5 изопреновых).

**Окисление блок-полимера и выделение полистирола.** Пербензойная кислота селективно окисляет олефины по месту двойных связей, превращая их в окиси или гликоли (реакция Прилежаева). Реакция полимера с избытком пербензойной кислоты протекает по следующему уравнению:



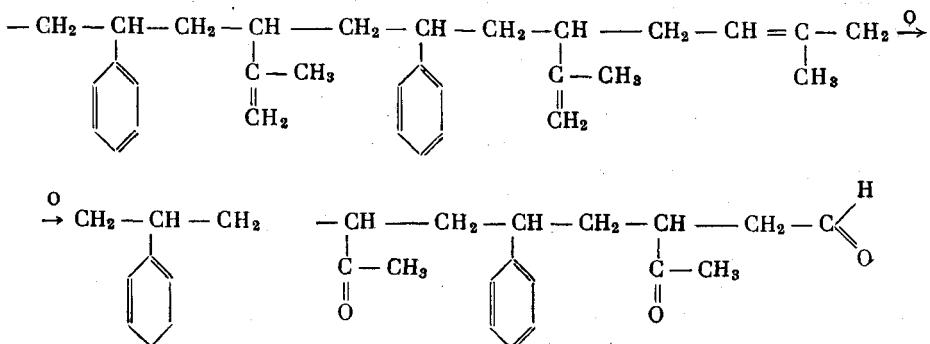
Подробная методика окисления каучука GR-S описана в работе [5]. Мы использовали более простую схему, данную для окисления графт-полимера GR-S и стирола в работе [6]. 2 г полимера растворяли в 200 мл чистого бензола, избыток пербензойной кислоты по отношению к количеству двойных связей брали не более 50% (предполагали, что превращение изопрена равно 100% и одна двойная связь приходится на одну молекулу изопрена). Одновременно ставили контрольный опыт — раствор пербензойной кислоты такой же концентрации в бензоле. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 24 час. Определение концентрации пербензойной кислоты проводили йодометрически через 18 и 24 час. Во всех случаях концентрация кислоты в течение последних 6 час. не изменялась.

Действие пербензойной кислоты на полизопреновые блоки приводит к образованию продукта, содержащего гидроксильные группы у соседних атомов углерода. Такое соединение легко распадается при действии йодной кислоты, специфического расщепляющего агента для 1,2-гликолей, в результате чего получаются продукты с карбонильными конечными группами:



При окислении блок-полимера стирола и изопрена получаются полистирольные блоки с карбонильными конечными группами и низкомолекулярные, растворимые в метиловом спирте альдегиды и кетоны.

Полистирольные блоки оказывают влияние на характер присоединения звеньев изопрена, в результате чего изопрен имеет тенденцию присоединяться к полистиролу в положении 1—2, 3—4. В том случае, когда блоки полистирола не обладают достаточной «чистотой», т. е. имеет место внедрение в блок изопреновых звеньев (что особенно характерно для стыков блоков полистирола и полизопрена), в результате окисления могут получиться блоки полистирола с несколькими карбонильными группами:



Методика окисления йодной кислотой гидроксилированного каучука описана несколькими авторами [6, 7]. Некоторое отклонение от указанной методики было допущено в связи с тем, что блок-полимер изопрена и стирола имел молекулярный вес, значительно меньший, чем молекулярный вес полимеров, изученных в этих работах [6, 7]. Так, приходилось отгонять из раствора гидроксилированного полимера бензол, вместо того чтобы высаживать полимер метиловым спиртом.

Высущенный остаток растворяли в диоксане. Рассчитанное количество  $\text{HNO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяли в таком количестве воды, чтобы при смешении с раствором полимера в диоксане количество диоксана в конечном растворе было  $\sim 90\%$ . Раствор оставляли стоять при комнатной температуре на 24 часа и затем нагревали до  $60-70^\circ$  в течение часа. Растворитель отгоняли при пониженном давлении и сухой остаток промывали разбавленным раствором едкого натра и дистиллированной водой. Осадок высушивали, взвешивали и растворяли в 50—60 мл метилэтилкетона. Полистирольные блоки высаживали метиловым спиртом и раствор центрифугировали (ускорение  $\sim 10^4 g$ ).

Приготовление стандартных образцов полизопрена и полистирола для турбидиметрического титрования и спектроскопических исследований. Полистирол и полизопрен были приготовлены в результате полимеризации соответствующих мономеров в присутствии бутиллития в бензole. Температура полимеризации  $80^{\circ}$ , концентрация катализатора 0,04 моль/л; концентрацию мономера выбирали такой, чтобы размеры цепочек совпадали с размерами соответствующих блоков в блок-полимере.

## Аналитическая часть

**Доказательства гибридного характера полученных полимеров.** Чтобы показать, что полученный полимер однороден, т. е. не является механической смесью полимеров стирола и изопрена, нами было проведено нефелометрическое титрование [8] как полученного полимера, так и контрольных образцов полистирола и полизопрена. Опыты проводили на специальной установке типа описанных в литературе [9], но с использованием вместо фотоэлементов ступенчатого фотометра Пульфриха [10]. Температуру как исследуемого раствора, так и осадителя поддерживали равной 20+

$\pm 0,01^\circ$  с помощью ультратермостата Гёплера. Исследования проводили в системе толуол (растворитель) — этанол (осадитель). Начальная концентрация полимеров в растворе не превышала 0,005 г/100 мл.

На рис. 1 показаны типичные кривые относительного помутнения системы в зависимости от относительного количества осадителя в ней для рассматриваемого образца синтезированного полимера (I), полистирола

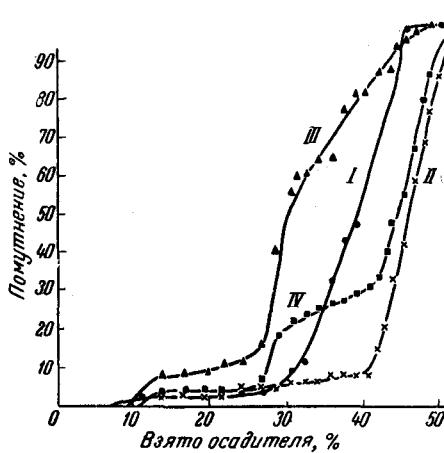


Рис. 1

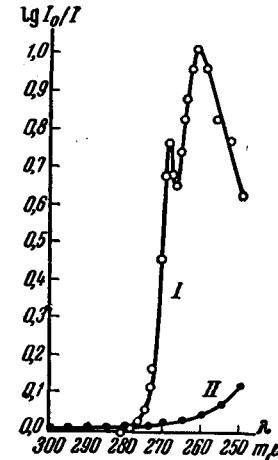


Рис. 2

[Рис. 1. Кривые нефелометрического титрования. Система толуол (растворитель) — этанол (осадитель)

I — гибридный полимер; II — контрольный полистирол; III — контрольный полизопрен; IV — механическая смесь (1 : 1 по весу)

Рис. 2. Спектры поглощения [полистирола (I) и полизопрена (II) в хлороформе ( $c = 0,5$  г/л)]

(II), полизопрена (III) и механической смеси двух последних (IV) (1 : 1 по весу). Как видно, кривая для синтезированного полимера (I) не имеет изломов, характерным образом отличающих кривую титрования механической смеси, и лежит целиком между кривыми II и III, т. е. имеет состав, «промежуточный» между составом полистирола и полизопрена, и очевидным образом отличается от кривой для механической смеси (IV) с ее двумя изломами в областях интенсивного выпадения в осадок полизопрена и полистирола. Это является доказательством гибридного характера полученного полимера и относительной однородности его химического состава [8, 9, 11].

Наряду с этим были проведены спектрофотометрические исследования синтезированного полимера, контрольных образцов полистирола и полизопрена, а также полистирола, полученного после окисления синтезированного полимера. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-4. Полимеры растворяли в хлороформе и снимали их спектры поглощения относительно последнего. Как известно [11], полистирол имеет селективное поглощение в ультрафиолете с максимумами в области  $\sim 262$  и  $\sim 269$  мкм (в хлороформе). (Стирол имеет ближайший максимум поглощения при 282 мкм [12].) Поэтому, измеряя экстинкцию полимера, имеющего в своем составе полистирол, можно: 1) качественно фиксировать его наличие в полимере; 2) определить весовое содержание полистирола.

На рис. 2 показан спектр поглощения контрольного полистирола и контрольного полизопрена. Спектры снимали при концентрации полимеров 0,05 г/100 мл. Как видно, в то время как полистирол имеет значительное поглощение в области 250—280 мкм, полизопрен в этой области длин волн поглощает слабо и его поглощением в первом приближении можно пренебречь. Из измерений можно вычислить удельное поглощение

полистирола  $\epsilon$  на волнах 262 и 269 м $\mu$ :

$$\epsilon = E/c, \quad (1)$$

где  $E = \lg I_0/I$  — погашение, получаемое как отсчет на спектрофотометре;  $c$  — концентрация полистирола, г/л. В нашем случае  $c = 0,5$  г/л;  $E_{269} = -0,78$ ;  $E_{262} = 1,03$ , откуда  $\epsilon_{269} = 1,56$ ;  $\epsilon_{262} = 2,06$ .

На рис. 3 показан типичный спектр поглощения синтезированного полимера (после двухкратного переосаждения метанолом) в хлороформе при концентрации 0,05 г/100 мл, из которого видно, что 1) синтезированный полимер имеет спектр поглощения, типичный для полистирола; 2) величина погашения (в частности, в областях  $\lambda = 262$  и 269 м $\mu$ ) ниже, чем у раствора полистирола той же концентрации (см. рис. 2) и составляет  $\sim 0,4$  на волне 269 м $\mu$  и 0,53 на волне 262 м $\mu$ .

В комбинации с результатами нефелометрического титрования это снова свидетельствует о гибридном характере полученного полимера, хотя и не является достаточным доказательством того, что мы имеем блок-, а не статистический сополимер. Следующие контрольные опыты выявляют гибридный характер полимера более прямым путем. Как известно, полизопрен совершенно нерастворим в метилэтилкетоне, а полистирол — в октане. Поэтому методом вариации растворителя (селективной экстракции) с последующим спектрофотометрическим анализом можно выделять (если они имеются) примеси гомополимеров из предполагаемого блок-полимера. С этой целью синтезированный полимер растворяли в метилэтилкетоне и октане и затем центрифугировали при  $1,5 \cdot 10^4$  g в течение 30 мин, при концентрации  $\sim 1$  г/100 мл. После центрифугирования растворы смешивали с метанолом, осадки тщательно измельчали и сушили до постоянного веса в вакууме. Затем приготавливали их растворы в хлороформе (концентрация 0,05 г/100 мл) и исследовали их на спектрофотометре. Результаты представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, спектры центрифужированных образцов практически совпадают со спектром нецентрифужированного полимера (см. рис. 3), что свидетельствует об однородности его состава. При центрифугировании осаждалось лишь ничтожное количество вещества, с которым были проведены аналогичные измерения, показавшие, что осаждались также гибридные полимеры с небольшим преобладанием полизопреновых звеньев (в метилэтилкетоне) и полистирольных (в октане).

Все приведенные данные показывают, таким образом, что основная масса полученного соединения изопрена и стирола является гетерополимером, однородным по своему составу, и что даже малые примеси соответствующих гомополимеров отсутствуют.

По приведенным на рис. 3 спектрам поглощения можно определить и количественное содержание полистирола в гетерополимере. Весовая концентрация полистирола в растворе равна:

по поглощению при 262 м $\mu$

$$c' = \frac{0,53}{2,06} = 0,257 \text{ г/л};$$

по поглощению при 269 м $\mu$ :

$$c'' = \frac{0,40}{1,56} = 0,256 \text{ г/л}.$$

Поскольку весовая концентрация блок-полимера в этом растворе равна 0,5 г/л, то весовая концентрация полистирола в блок-полимере оказывается равной  $0,257$  (или  $0,256/0,5 \approx 50\%$ ).

Исследование природы гетерополимера (блок- или статистический сополимер?). Полученные результаты являются, как уже отмечалось выше, необходимым, но не достаточным доказательством того, что получен именно блок-полимер (образование графт-полимера при использованном

в настоящей работе методе проведения полимеризации исключено [1]). Окончательно этот вопрос решается при анализе продуктов, остающихся после окисления гетерополимера (методика которого описана выше). Продукты окисления были переосаждены (два раза) метанолом и исследованы спектрофотометрически. На рис. 5 показан спектр полимера после окисления и удаления низкомолекулярных продуктов. Измерения проводили при концентрации 0,5 г/л в хлороформе. Как видно из спектра, селективное поглощение при 262 и 269 м $\mu$  в точности соответствует поглощению чистого полистирола; при наличии блоков полизопрена по-

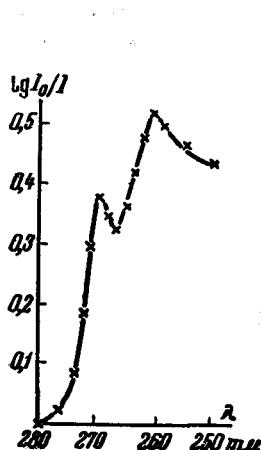


Рис. 3

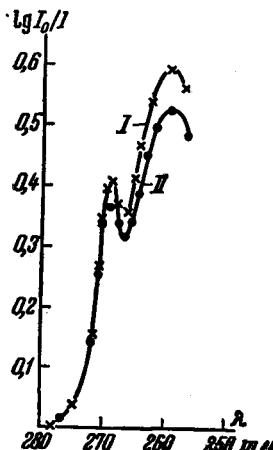


Рис. 4

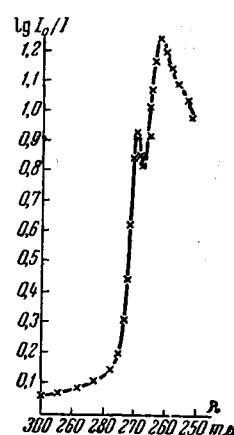


Рис. 5

Рис. 3. Спектр поглощения гибридного полимера в хлороформе ( $c = 0,5$  г/л)

Рис. 4. Спектры поглощения центрифужированного гибридного полимера в хлороформе

I — после центрифугирования в метилэтилкетоне; II — после центрифугирования в октане

Рис. 5. Спектр поглощения полистирола (полученного после окисления гибридного полимера) в хлороформе ( $c = 0,5$  г/л)

глощение при этих длинах волн (концентрация та же, что и на рис. 2 и 3) было бы меньше, так как полизопрен в этой области практически не поглощает. Наличие некоторого «фона», на котором имеет место полистирольное поглощение (и от которого следует вести отсчеты), объясняется внедрением в окисленный полистирол альдегидных групп, для которых характерен тупой максимум в области 280 м $\mu$  [12]. Характеристическая вязкость этого «остаточного» полистирола в бензole при 20° равна 0,26, что не оставляет никаких сомнений в его высокомолекулярной природе. К возможному значению этой цифры мы еще вернемся ниже. Таким образом, вопрос о получении блок-полимера можно считать разрешенным\*.

**Анализ количественного состава блок-полимера.** Приведенный выше анализ состава по интенсивности УФ-поглощения не является единствен-

\* В дальнейшем нами был применен прямой качественный тест, связанный с получением полимерных пленок из разных растворителей. В нашем конкретном случае тест сводился к следующему. Пленки получались выпариванием на ртути 1%-ных растворов блок-полимера в гексане и метилэтилкетоне. В первом случае была получена матовая, эластичная, вполне каучукоподобная пленка. Во втором — прозрачная, малоэластичная, почти стеклообразная пленка. Эти различия обусловлены различными состояниями макромолекул блок-полимера в процессе образования пленок. В гексане полистирольные блоки представляют собой жесткие клубки, практически не участвующие в образовании надмолекулярной структуры пленки, и все ее свойства определяются в основном полизопреновыми блоками. Напротив, при получении пленки из метилэтилкетона ее свойства практически определяются только полистирольными блоками. По-видимому, этот же принцип может быть применен для идентификации блок- или граfft-полимеров гидродинамическими методами. (Примечание при корректуре).

но возможным. Мы приведем в этом разделе результаты определения состава другими методами, имеющими, пожалуй, даже более общее значение, так как отнюдь не все полимеры селективно поглощают в ультрафиолете, как полистирол.

а) Пикнометрическое определение состава. В основе этого метода лежит достаточно очевидное правило аддитивности удельных объемов, которое должно удовлетворяться для механических смесей или блок- (а также графт-) полимеров, но отнюдь не обязательно для статистических сополимеров. Справедливость этого правила для смеси изотактического и атактического полимера была доказана [13]. Мы определяли парциальные удельные объемы; с этой целью для блок-полимера и контрольных образцов полистирола и полизопрена находили в толуоле зависимость:

Таблица 1

$$P - P_0 = f(w),$$

Полимер	$v$ (см <sup>3</sup> /г)
Полистирол	0,91
Полизопрен	1,12
Блок-полимер	1,02

где  $P$  — вес раствора полимера в пикнометре;  $P_0$  — вес чистого растворителя в пикнометре;  $w$  — весовая доля полимера.

При концентрации  $\leq 1\%$  эта зависимость линейна; поэтому из графиков находили средние значения величин  $\Delta P/\Delta w$ , которые затем подставляли в формулу для расчета парциальных удельных объемов [14]:

$$1 - v_{p_0} = \frac{1 - w}{P} \cdot \frac{dw}{dP}, \quad (2)$$

где  $p_0$  — плотность растворителя (в наших опытах — толуола),  $v$  — парциальный удельный объем растворенного полимера;  $P$  — вес раствора при весовой доле полимера, равной  $w$ .

Измерения проводили в пикнометрах объемом 50 мл, причем при доведении до метки последние выдерживали при температуре  $20 \pm 0,05^\circ$  в течение часа. Результаты этих опытов представлены в табл. 1 и на рис. 6.

Далее проводили следующий расчет. Очевидно,

$$v_{BP} = \varphi_{PI} \cdot v_{PI} + \varphi_{PS} \cdot v_{PS}, \quad (3)$$

где  $v_{BP}$ ,  $v_{PI}$  и  $v_{PS}$  — парциальные удельные объемы блок-полимера, полизопрена и полистирола, соответственно, а  $\varphi_{PI}$  и  $\varphi_{PS}$  — объемные доли полизопрена и полистирола в блок-полимере, которые удовлетворяют соотношению

$$\varphi_{PI} + \varphi_{PS} = 1 \quad (4)$$

Подставляя, имеем:

$$1,02 = \varphi_{PI} \cdot 1,12 + (1 - \varphi_{PI}) \cdot 0,91,$$

откуда, с учетом (4), объемная доля полизопрена и полистирола в блок-полимере  $\varphi_{PI} = 0,524$  и  $\varphi_{PS} = 0,476$ .

Весовые доли полистирола ( $w_{PS}$ ) и полизопрена ( $w_{PI}$ ) находят из соотношения:

$$w = \frac{\varphi}{v}, \quad (5)$$

где  $w$  — весовая доля,  $\varphi$  — объемная доля,  $v$  — парциальный удельный объем.

значения, находим:  $w_{PI} = \frac{0,524}{1,12} = 0,48$

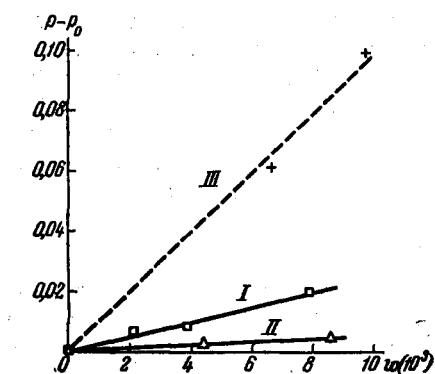


Рис. 6. Зависимость приращения веса пикнометра от весовой доли растворенных полимеров

— гибридный полимер; II — полизопрен; III — полистирол

Подставляя соответствующие и  $w_{PS} = \frac{0,476}{0,91} = 0,52$ . Результаты такие же, как и по спектрам поглощения.

Можно подсчитать также молярные доли  $m_i$  стирола и изопрена в блок-полимере, которые будут пропорциональны весовым долям и обратно пропорциональны молекулярным весам стирола и изопрена, а сумма их по определению должна равняться единице, т. е.

$$m_{\text{изопр}} = A \frac{w_{\text{ПИ}}}{68}, \quad m_{\text{стир}} = A \frac{w_{\text{ПС}}}{104},$$

причем

$$m_{\text{изопр}} + m_{\text{стир}} = 1; \quad (6)$$

$A$  — коэффициент пропорциональности.

Подставляя  $w_{\text{ПИ}}$  и  $w_{\text{ПС}}$  и используя (6), находим величину коэффициента пропорциональности  $A$ .  $A = 8,2926$ ; величина молярных долей  $m_{\text{изопр}} = 0,59$ ,  $m_{\text{стир}} = 0,41$ .

б) Рефрактометрическое определение состава блок-полимера. Этот метод основан на другом правиле аддитивности, согласно которому удельная рефракция смеси равна сумме рефракций компонентов, умноженных на соответствующие молярные или весовые доли. Для анализа состава статистических сополимеров этот метод был применен Цветковым [15].

#### Удельная рефракция смеси

$$\bar{R} = \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = \sum_i w_i r_i, \quad (7)$$

где

$$r_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_i};$$

Таблица 2

Полимер	$n$	$\bar{v}$	$\tau$
Полистирол	1,600 <sub>0</sub>	0,91	0,399
Полизопрен	1,5149 <sub>0</sub>	1,12	0,443
Блок-полимер	1,549 <sub>5</sub>	1,02	0,420

$n$  — показатель преломления,  $\rho$  — плотность; величины  $n$  и  $\rho$  относятся к смеси,  $n_i$  и  $\rho_i$  — к компонентам. Так как для полимеров  $\frac{1}{\rho_i} = \bar{v}_i$  [16], то мы можем считать, что

$$r_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \bar{v}_i. \quad (7a)$$

Все необходимые для расчетов данные приведены в табл. 2. Показатели преломления соответствующих пленок измеряли в естественном свете на рефрактометре типа Аббэ.

Относя индекс «1» к полистиролу и замечая, что  $w_1 + w_2 = 1$ , имеем  $0,420 = w_1 \cdot 0,399 + (1 - w_1) \cdot 0,443$ ; таким образом,  $w_1 = 0,523$ ,  $w_2 = 0,477$ , что хорошо согласуется с приведенными выше результатами.

Молекулярный вес блок-полимера определяли методом рассеяния света на визуальном поляризационном нефелометре Цветкова [17], с использованием метилэтилкетона в качестве растворителя. Удельный инкремент показателя преломления блок-полимера равен при этом  $0,162 \text{ см}^3/\text{г}$  ( $\lambda = 546 \text{ мкм}$ ), что при подстановке в оптическую константу Дебая дает

$$H = 1,826 \cdot 10^{-6}.$$

На рис. 7 приведено обычное построение в координатах  $Hc/R_{90}$  и  $c$ ; из графика находят средневесовой молекулярный вес  $M_w = 77\,000$  и второй вириальный коэффициент осмотического разложения  $A_2 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}^2 \cdot \text{моль}$ .

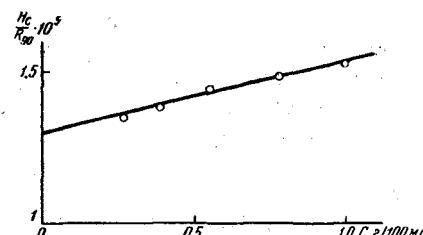


Рис. 7. Рассеяние света раствором блок-полимера в метилэтилкетоне

Очевидно, средневесовой молекулярный вес пяти изопреновых блоков должен равняться примерно 38 000 и вес каждого блока, соответственно, 7600. Что касается стирольных блоков, то их молекулярные веса должны быть  $\sim 10\,000$ . Эта цифра несколько не вяжется с величиной характеристической вязкости, равной 0,26 (см. выше), которая соответствует примерно втрое большему молекулярному весу; однако вряд ли следует придавать этому обстоятельству чрезмерное значение, так как в процессе окисления могла иметь место как частичная спивка полистирольных молекул, так и некоторое изменение их конфигурации и взаимодействия за счет появления карбонильных групп. Поэтому повышенную вязкость полистирольного остатка после окисления следует рассматривать скорее именно как указание на то, что такие изменения имели место, нежели как меру молекулярного веса исходных полистирольных блоков.

### Выводы

Результаты предшествующего анализа показывают, что метод живых цепей позволил получить блок-полимер близкого к ожидавшемуся состава. За неимением данных мы не можем приступиться в подробное обсуждение причин, по которым весовое и молярное содержание стирола оказалось примерно на 10% выше предполагавшегося. Заметим лишь, что, безусловно, при проведении реального полимеризационного процесса не соблюдалась по крайней мере часть «идеальных» условий, сформулированных в начале статьи.

Два наиболее очевидных нарушения идеальности сводятся к следующему:

1. При каждом добавлении мономера некоторая доля цепей обрывается (т. е. «гибнет») за счет неучитываемых примесей. Независимо от сокращения числа блоков эти примеси приводят к увеличению полидисперсности самих блоков [1, 3]. (Источник полидисперсности размеров.)

2. Как было показано одним из нас [2], полнота использования стирола и изопрена далеко не одинакова, будучи значительно больше в первом случае. За счет неполноты превращения изопрена на ранних стадиях роста каждого полистирольного блока (т. е. сразу после добавления новой порции мономера) могли образоваться сравнительно короткие «сочленения» с переменным составом звеньев. При этом следует считаться и с тем, что скорость роста стирольных блоков значительно превосходит скорость роста изопреновых блоков, а поэтому при одинаковой степени очистки мономеров примеси оказывают большее влияние на рост изопреновых цепей. Поэтому всегда во время роста стирольных блоков имеется некоторое количество изопрена, внедряющееся в эти блоки с образованием 1—2, 3—4 звеньев и загрязняющее их. По этой же причине возникает, как упоминалось выше, дополнительный «альдегидный» фон при измерениях УФ-поглощения полистирола, остающегося после окисления. (Источник полидисперсности состава.)

Наконец, следует считаться с возможными потерями изопрена как более летучего мономера, поскольку система не вполне герметична, а температура полимеризации высока. Максимальны потери изопрена, вероятно, при росте последнего блока, так как оставшийся неиспользованным изопрен уже не может внедриться в новый полистирольный блок. Таким образом, избыток стирола в блок-полимере по сравнению с заданной концентрацией объясняется в конечном счете более полным использованием стирола, и этот результат следует рассматривать как экспериментальный факт.

Более существенной представляется нам другая сторона дела. Из аналитической части следует, что после доказательства блочной природы гетерополимера точное определение его состава уже не представляет труда и может быть быстро произведено различными физическими методами.

Наиболее простым из них является, пожалуй, рефрактометрический в комбинации с измерениями «сухой» плотности полимера.

Мы укажем в заключение еще один возможный метод исследования, который в данном случае не удалось применить из-за малого молекулярного веса блок-полимера. Речь идет о равновесной седиментации в градиенте плотности [18]. Последний можно создать, используя в качестве растворителя смесь, скажем, хлороформа и бензола, плотности которых отличаются друг от друга на 0,7. После установления постоянного градиента (в поле ультрацентрифуги) компоненты с различными удельными объемами должны занять вполне определенные положения в кювете ультрацентрифуги, т. е. прекратить седиментацию или флотацию, достигнув точек, где плотность растворителя равна их собственной плотности. Поэтому в случае механической смеси растворенный полимер сосредоточится в двух полосах, тогда как гетеро- (блок- или граffт-) полимер должен занять промежуточное положение, а размазанность соответствующей полосы сможет явиться относительной мерой полидисперсности его состава и размеров. К этому вопросу мы предполагаем вернуться в будущем.

Описанные в аналитической части статьи физические методы исследования состава гетерополимеров могут быть рекомендованы для широкого применения.

Институт высокомолекулярных  
соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 I 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. И. Мозевичий, И. Я. Поддубный, ЖТФ, 28, 114, 1958.
2. А. А. Коротков, Доклад на международной конференции по высокомолекулярным соединениям; Прага, 1957.
3. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc., 78, 2656, 1956. M. Szwarc, A. Rembaum, J. Polymer Sci., 22, 189, 1956.
4. H. Gilman, W. Langham, E. Moore, J. Am. Chem. Soc., 62, 2327, 1940.
5. J. M. Kolthoff, T. S. Lee, J. Polymer Sci., 2, 199, 1947.
6. J. A. Blanchette, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 95, 317, 1956.
7. Mori Jayoi, Minoura Juji, Imoto Minoru, Makromolek. Chem., XXV, 1/2, 1957.
8. Л. М. Пирков, С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, ЖХХ, 29, 7, 1959.
9. H. W. Melville, B. D. Stead, J. Polymer Sci., 16, 505, 1955.
10. С. Я. Френкель, Биохимия, 17, 535, 1952.
11. A. S. Dunn, B. D. Stead, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 50, 279, 1954.
12. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, ИИЛ, М., 1957.
13. F. Dappuso, G. Moraglio, G. Natta, Ind. Plast. mod., 10, 40, 1958.
14. T. Svedberg, K. Pedersen O., The Ultracentrifuge, Oxford, Clarendon Press, 1950.
15. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестн. ЛГУ, № 16, 5, 1956.
16. P. Flory, L. Mandelkern, W. Krigbaum, H. Scheraga, J. Chem. Phys., 20, 1393, 1953. см. также С. Е. Бреслер, И. Я. Поддубный, С. Я. Френкель, ЖТФ, 23, 1521, 1953.
17. В. Н. Цветков, Н. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, ЖЭТФ, 26, 345, 1954.
18. M. Meselson, F. Stahl, J. Vinograd, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 43, 581, 1957.

**THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF HYBRID POLYMERS. I. STYRENE  
AND ISOPRENE BLOCK POLYMERS FORMED BY THE CATALYTIC  
POLYMERIZATION IN SOLUTION UNDER THE ACTION OF BUTYLLITHIUM**

*A. A. Korotkov, L. A. Shibaev, L. M. Pyrkov, V. G. Aldoshin,  
S. Ya. Frenkel'*

**S u m m a r y**

A method has been described for synthesizing block polymers during catalytic polymerization in solution under the action of butyllithium. Specimens of block polymers have been obtained with a styrene content from 25 to 90% by weight and with block numbers equalling 3, 4, 5, 7 and 9. On oxidizing the block polymer, blocks of polystyrene were isolated. The block polymers were investigated with the aid of methods usually employed for studying hybrid polymers, namely, solvent variation, nephelometric titration, and the pycnometric, spectral and refractometric methods of determining the composition. The molecular weight of the block polymers from light scattering data was found to be ~ 70000.