

**СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЕЙСТВИЕМ
ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ПОЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

I. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

***С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева,
К. И. Соколова, А. А. Коротков***

При катализитической полимеризации ряда мономеров, как стирол, изопрен, дивинил и другие, бутиллитием после завершения полимеризации образуются металлоорганические соединения высокого молекулярного веса [1—3], удачно названные Шварцем [4] «живыми полимерами». Так как литийорганические соединения взаимодействуют со сложными эфирами, образуя кетоны или третичные спирты, то, применив «живые полимеры» и полимеры со сложноэфирными группами, можно получить привитые сополимеры высокого молекулярного веса. Варьируя величину молекулярного веса «живого полимера» и полимера, к которому производится прививка, и их соотношение, этим методом можно получить привитые сополимеры с заданной степенью разветвления и заданным молекулярным весом. При достаточной чистоте реагентов можно исключить образование гомополимеров или свести их количество до малых величин. Кроме того, метод исключает образование блок-полимеров, а также продуктов деструкции.

Настоящее сообщение посвящено исследованию взаимодействия полистироллития (ПС*) с полиметилметакрилатом (ПММА). Независимо от нас аналогичное исследование проведено Ремпом с сотрудниками [5] по получению привитых сополимеров действием «живого полистирола», полученного полимеризацией стирола бензилнатрием или фенилизопропилкалием, на ПММА, растворенный в тетрагидрофуране.

Авторы отмечают, что вследствие недостаточной чистоты использованных растворов ПММА основная масса активных цепей полистирола дезактивировалась, в результате чего число прививок было крайне неизначительным. При более тщательной очистке реагентов авторы достигли 40%-ного выхода привитого сополимера.

Действительно, основная трудность этого метода заключается в получении растворов полимеров высокой степени чистоты, так как ничтожные количества влаги, кислорода или других аналогичных примесей могут практически нацело разрушить «живые полимеры», рабочие концентрации которых очень малы (10^{-3} — 10^{-4} моль/л). Нам пришлось затратить довольно длительное время для отработки методики, позволяющей получать привитые сополимеры без существенных примесей исходного дезактивированного полистирола.

Экспериментальная часть

Приготовление раствора полиметилметакрилата. Высущенный порошок ПММА загружали в предварительно прогретую в вакууме при 250° колбу и выдерживали в течение 4—5 час. при 25—30° под вакуумом (остаточное давление 0,5 мм), затем перегоняли толуол, и, наконец, в полученный раствор ПММА

добавляли несколько кристаллов метиллития для уничтожения возможных следов влаги и кислорода. Содержание ПММА в растворе варировали, в зависимости от его молекулярного веса, в пределах 1–3%.

Получение полистиролита (ПС*). Заполнение реакционной колбы и осуществление реакции производили на специальном приборе, схематично изображенном на рис. 1. До перегонки в градуированные ампулы вводили для удаления следов влаги гидрид кальция в случае стирола и бутиллитий в случае толуола. Концентрация полученного раствора стирола составляла 0,5 моль/л. Для удаления следов влаги и кислорода из раствора в реакционной колбе раствор титровали бутиллитием до появления устойчивой слабо желтой окраски, присущей стироллитию;

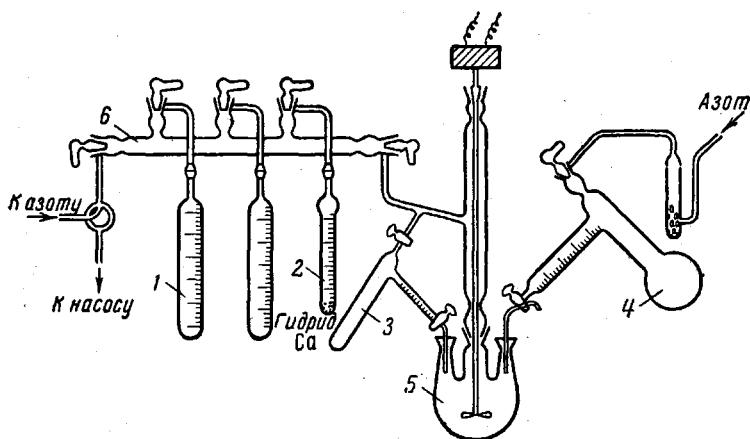


Рис. 1. Схема прибора для синтеза привитых полимеров:

1, 2, 3 и 4 — дозировочные сосуды для растворителя, мономера, катализатора и раствора ПММА, соответственно; 5 — реакционные колбы; 6 — разделительная гребенка

затем в раствор добавляли рассчитанное количество бутиллития для получения ПС* заданного молекулярного веса. Обычно молекулярные веса ПС*, рассчитанные по формуле $M = 104 m_0/n_0$ (m_0 и n_0 — моли мономера и катализатора), были близки к определенным вискозиметрическими и криоскопическими методами (расхождение $\pm 10\%$). Реакцию проводили при 40° в течение 1–1,5 час. Выход полимера составлял, как правило, 100%. Все операции проводили в вакууме или в среде сухого азота.

В з а й м о д е й с т в и е ПС* с П М М А. Раствор ПММА, охлажденный до -50 — -70° , быстро приливали при интенсивном перемешивании к охлажденному до -78° окрашенному раствору ПС*. Окраска раствора постепенно ослабевала и через 5–10 мин. исчезала полностью. После завершения реакции содержимое колбы выдерживали некоторое время при комнатной температуре. Полимер высаживали метиловым спиртом, промывали водой и сушили.

Анализ полученного привитого полимера. Полученный полимер подвергали последовательной экстракции в приборе Сокслета эфиром, ацетонитрилом и бензолом. При использовании ПС* с молекулярным весом более 10 000 эфир заменяли циклогексаном. При экстрагировании эфиром или циклогексаном и ацетонитрилом получали мутные растворы, которые не удавалось освободить от мутности центрифугированием, ни нагреванием. В случае ацетонитрила по мере экстракции наблюдалось усиление мутности. При последовательном экстрагировании смеси из полистирола (ПС) и ПММА получали прозрачные растворы. Бензольный экстракт всегда был прозрачным.

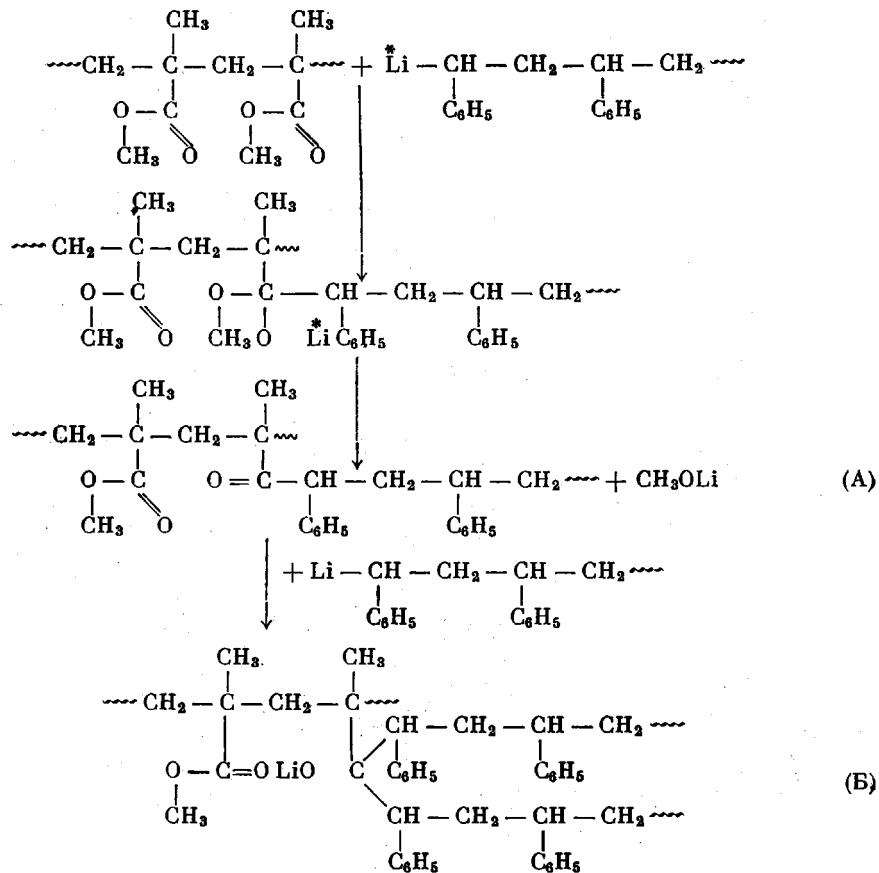
Содержание звеньев метилметакрилата в полимерах рассчитывали по количеству связанного кислорода (точность определения $\sim 20\%$ относит.). В отдельных образцах содержание метилметакрилата определяли методами ИК-спектроскопии и по содержанию метоксильных групп. Содержание звеньев метилметакрилата методом рефрактометрии, определение молекулярного веса методами светорассеяния и диффузии, а также исследование диффузии растворов и определение оптической анизотропии проводили в лаборатории, руководимой В. Н. Цветковым *.

Вязкость отдельных фракций определяли в вискозиметре Оствальда в бензоле при 20° . Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 2–4.

* Результаты исследований см. [6].

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие ПС* и ПММА и получение привитых сополимеров может быть представлено схемой



Реакция может остановиться на стадии А и Б. При фракционировании образца привитого сополимера осаждением из хлороформа метиловым спиртом первая фракция уже содержала 5,6% ПММА и выделилась лишь при добавлении избыточного количества осадителя против необходимого для выделения ПС из его смеси с ПММА (рис. 2). По мере фракционирования содержание ПММА в выделенных фракциях постепенно возрастало. Последней выделилась фракция, обогащенная ПММА. Кривая 1 характерна для механической смеси, кривая 2 — для химического соединения, в нашем случае — для привитого сополимера. Аналогичные результаты дало нефелометрическое титрование этого образца привитого сополимера [7]. Предполагалось, что при последовательном экстрагировании возможные небольшие количества гомополимера ПС, образовавшиеся в результате реакции ПС* с примесями, будут удалены эфиrom, непрореагировавший ПММА — ацетонитрилом, а привитый сополимер — бензолом.

Оказалось, что полимер, извлекаемый эфиrom (фракция I), составляет основную массу (до 70—90%) и всегда содержит от 3 до 10% ПММА (см. табл. 1). Естественно, возник вопрос о содержании во фракции I исходного ниякомолекулярного ПС. Детальное обследование этих фракций показало:

Характеристические вязкости как всей фракции I, так и ее дробных частей всегда были в несколько раз больше таковых исходного ПС* (см. сноски к табл. 1).

Анализ дробных фракций двух образцов, полученных в одном случае обычным способом, а в другом — в условиях, исключающих прививку (активные цепи ПС* до смещения с ПММА были полностью дезактивированы метиловым спиртом), показал, что во втором опыте эфиром извлекается весь взятый ПС (50%), а ацетонитрилом извлекается весь взятый

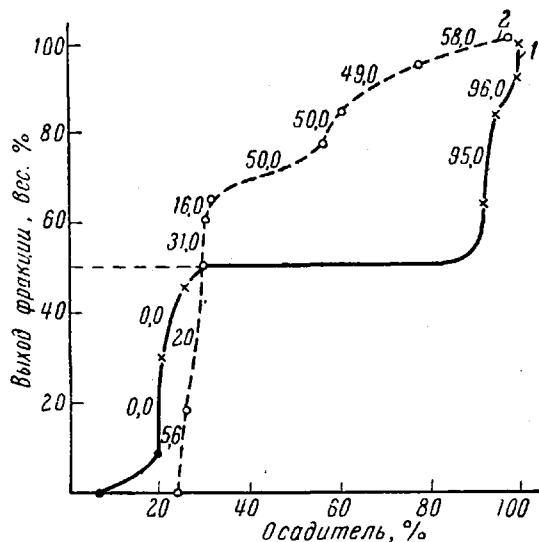


Рис. 2. Результаты фракционирования искусственной смеси (1) и привитого сополимера (2)

Система хлороформ — метанол. Молекулярные веса:
ПММА = $3 \cdot 10^6$, ПС* = $5 \cdot 10^6$

ПММА в виде прозрачных растворов (рис. 3, кривая 2). В первом случае (кривая 1) эфиром извлекается, в виде мутного экстракта, только 21% полимера, содержащего 8% ПММА, а остальное количество связанного полистирола извлекается ацетонитрилом и бензолом.

При дробном экстрагировании эфиром привитых полимеров всегда, за редким исключением, самые первые экстракти содержали ПММА. В некоторых случаях содержание ПММА постепенно возрастало до 7—

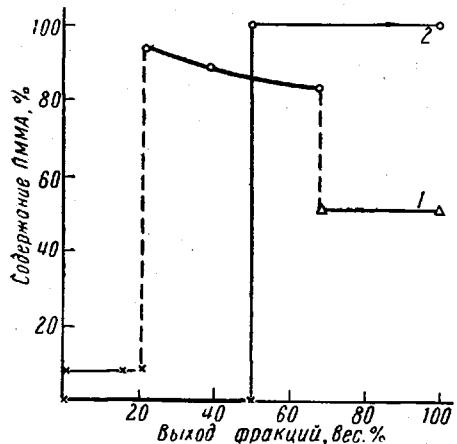


Рис. 3. Результаты последовательной экстракции привитого сополимера (1) (опыт № 38) и механической смеси этих полимеров (2) (опыт № 39).

Молекулярные веса: ПММА = $5 \cdot 10^6$, ПС* = $= 2 \cdot 10^6$; $\eta_{PC} = 0/\eta_{PS} = 20$

10% (см. рис. 4). В ряде случаев содержание ПММА сохранялось постоянным в продолжении практически всего экстрагирования эфиром.

Характеристические вязкости дробных фракций также оказались близкими между собой. Например, в опыте 23 (рис. 4, кривая 1) характеристические вязкости дробных фракций I лежат в пределах $[\eta] = 0,37 - 0,44$; в опыте 24 (кривая 2) $[\eta] = 0,33 - 0,44$ при $[\eta]$ исходных полистиролов 0,127 и 0,25, соответственно (см. также сноска ³, табл. 1).

Приведенные результаты позволяют сделать только предварительное заключение, что фракция I не содержит существенного количества примесей несвязанного исходного ПС. Анализ диффузионных кривых фракции I позволил оценить содержание исходного ПС: его количество лежит в пределах точности такого анализа, т. е. он отсутствует, или его содержание не превышает 8–10%.

Прямые опыты по двойному лучепреломлению в потоке дали величины оптической анизотропии, в несколько раз превышающие оптическую анизотропию исходного ПС и противоположные по знаку. Такая оптическая анизотропия может быть объяснена только структурой полимера с основной цепью из ПММА и привитыми цепями ПС.

Следовательно, остается заключить, что фракция I действительно является привитым сополимером и извлекается эфиrom за счет большого числа прививок ПС* к цепи ПММА. Последнее и обуславливает состав привитого сополимера, близкий к полистиролу.

На основании значений молекулярных весов исходных полимеров расчет показывает, что при содержании ПММА, равном 3–10%, число звеньев метилметакрилата ($>\text{C} = \text{O}$), которое приходится на одну привитую цепь ПС, лежит в пределах 1–5 ($(>\text{C} = \text{O})/\text{ПС} = 1–5$). В единичных случаях, при очень большом молекулярном весе ПС*, фракция I состоит из привитого сополимера с меньшим числом прививок ПС (табл. 1).

Молекулярный вес привитого сополимера, рассчитанный на основании его состава и молекулярных весов исходных ПММА и ПС*, совпадает с молекулярным весом, определенным методом диффузии и светорассеяния. Например, смесь фракций I, полученных с выходом 80% в трех опытах с использованием ПММА с молекулярным весом $70 \cdot 10^3$ и ПС* — $2 \cdot 10^3$, содержала 10% ПММА. Молекулярный вес такого сополимера, определенный методом диффузии, составлял $570 \cdot 10^3 \pm 20\%$, светорассеянием $700 \cdot 10^3$ и рассчитанный по составу $700 \cdot 10^3$.

Фракции, извлеченные ацетонитрилом (фракция II) и бензолом (фракция III), исследовали аналогичным образом. При экстрагировании привитого сополимера ацетонитрилом вначале извлекается сополимер, содержащий до 98–95% ПММА. По мере экстрагирования содержание ПММА постепенно снижалось до 70–60% (рис. 4).

Таблица 2
Характеристические вязкости фракций II и III

Опыт, №/фрак- ция, №	Содержа- ние ПММА, %	[η]		Опыт, №/фрак- ция, №	Содержа- ние ПММА, %	[η]	
		фракции	исходного ПММА			фракции	исходного ПММА
38/4	85	1,07	1,22	23/8	74,5	3,30	8,0
24/4	92	0,37	0,56	23/10	50,0	1,70	8,0
30/4	80	1,60	2,0	16/3	41,0	1,00	8,0
30/5	85	1,50	2,0	26/7	20,0	0,45	0,56

Примечание: [η] исходного полистирола фракции 16/3=0,13, а 26/7=0,25.

Характеристическая вязкость этих фракций всегда меньше таковой исходного ПММА (табл. 2). Оптическая анизотропия фракции II отличается по величине и по знаку от оптической анизотропии исходного полистирола. Следовательно, фракция II является привитым сополимером ПММА с небольшим числом прививок ПС. Наблюдаемая стабильная мутность экстракта, усиливающаяся в ходе экстрагирования, очевидно, обусловлена постепенным нарастанием числа привитых ветвей ПС, т. е. нерастворимого компонента, на растворимом. Из табл. 1 видно, что для фракции II величина ($>\text{C} = \text{O}$)/ПС колеблется в довольно широких пределах. Она зависит от ряда факторов.

Во фракции III, представляющей привитый сополимер средней степени

разветвленности, содержание ПММА колеблется за редким исключением, от 20 до 40%. Значения характеристической вязкости фракции III лежат между значениями $[\eta]$ для исходных полимеров (фракции 16/3 и 26/7, табл. 2). Величина $(\text{>} \text{C}=\text{O})/\text{ПС}$, как правило, не совпадает с этой величиной в исходной смеси полимеров и колеблется в пределах 10–20. При молекулярном весе исходного ПС* выше 10 000, значение $(\text{>} \text{C}=\text{O})/\text{ПС}$ = 70 и даже 330.

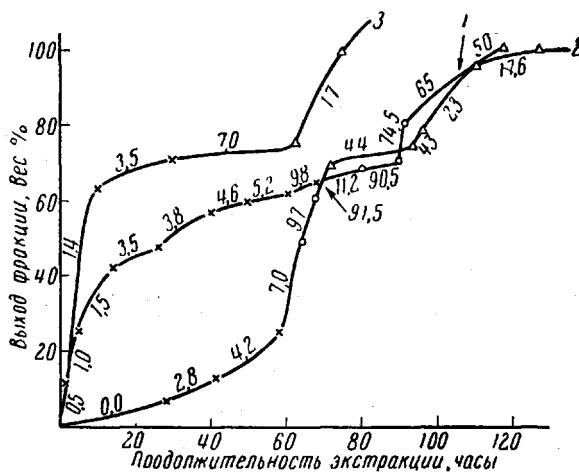


Рис. 4. Результаты последовательной экстракции привитых сополимеров.

Х — экстракция эфиrom; о — экстракция ацетонитрилом;

Δ — экстракция бензолом, %

Цифры — содержание ПММА в данной фракции, %

Кривая	Опыт. №	Мол. вес		$\text{>} \text{C}=\text{O}$ /ПС	Тактичность ПММА
		ПММА	ПС *		
1	23	$6 \cdot 10^5$	$10 \cdot 10^5$	27	Атактический
2	24	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	250	
3	29	$2 \cdot 10^5$	$10 \cdot 10^5$	5,4	Изоатактический

Фракция III, как правило, не является основной и составляет 3–20% от общего количества привитого сополимера, за исключением единичных случаев.

На основании данных о составе фракций I, II и III можно заключить, что прививка ПС* к макромолекулам ПММА протекает крайне неравномерно. Содержание ПММА или величина $(\text{>} \text{C}=\text{O})/\text{ПС}$ в указанных трех фракциях сополимера резко отличаются между собой и от рассчитанного содержания компонентов. Наряду с макромолекулами, содержащими большое число прививок (фракция I), значительная часть содержит малое (фракция II) или среднее число прививок ПС (фракция III). В результате такой избирательной прививки получаются привитые сополимеры, резко различающиеся по степени разветвленности, и как следствие, резко различающиеся по своему составу и по молекулярному весу. Эффект избирательности наглядно иллюстрирует данные опыта 24 (рис. 4), где вместо ожидаемого привитого сополимера с малым содержанием прививок ПС (в среднем ожидалось $(\text{>} \text{C}=\text{O})/\text{ПС}^* = 266$) вступило в реакцию 13,5% ПММА на образование привитого сополимера (фракция I), 19,5% на образование фракции II, а 67% ПММА осталось практически непрореагировавшим.

На направление реакции прививки значительное влияние оказывают молекулярные веса исходных полимеров и их соотношение. Увеличение молекулярного веса ПММА снижает эффект избирательности и способствует тем самым более равномерной прививке ПС* к макромолекулам ПММА. Так, например, при увеличении молекулярного веса ПММА с $70 \cdot 10^3$ до $500 \cdot 10^3$ при $(>C=O)/PC^* = 10$, расход ПММА на образование фракции I уменьшается с 31 до 3,6%, что соответствует снижению выхода фракций с 74% до 18,6% (табл. 1). Аналогичные результаты получены при изменении молекулярных весов ПММА от $3 \cdot 10^5$ до $6 \cdot 10^6$ при $(>C=O)/PC^* = 50$. В этом случае расход ПММА на образование фракций I снизился с 15 до 4,8%.

Увеличение молекулярного веса ПС*, наоборот, увеличивает эффект избирательности и способствует неравномерной прививке. Например, при увеличении молекулярного веса ПС* с $5 \cdot 10^3$ до $50 \cdot 10^3$ при $(>C=O)/PC^* = 50$ расход ПММА на образование фракции I увеличивается с 3,1 до 53%, что соответствует увеличению выхода фракции I с 20,5 до 95,5% (табл. 1). Другой пример: при изменении молекулярного веса ПС* с $2 \cdot 10^3$ до $20 \cdot 10^3$ и исходном $(>C=O)/PC^* = 20$ (опыты 38 и 48) расход ПММА на образование фракции I увеличивается с 2,7 до 78,5%, а выход самой фракции увеличивается с 21 до 95%. Наконец, при постоянных молекулярных весах ПММА и ПС* увеличение концентрации последнего (или уменьшение величины $(>C=O)/PC^*$) приводит к увеличению расхода ПММА на образование привитого сополимера максимальной разветвленности (фракция I) (см. табл. 1). Естественно, с повышением выхода фракции I, или повышением расхода ПММА на ее образование, выходы фракций II и III и, соответственно, расход ПММА на их образование, уменьшаются (табл. 1). Поскольку влияние молекулярного веса ПММА противоположно влиянию молекулярного веса ПС* и концентрации ПС*, то при соответствующем подборе этих величин возможно найти условия, при которых образуется однородный по составу и степени разветвления привитый сополимер (например, опыт 47, табл. 1).

Полученные нами результаты позволяют сделать заключение, что прививка ПС* к ПММА протекает не статистически, а преимущественно на макромолекулах ПММА, на которых уже началась реакция. Наблюдаемое отклонение от статистики можно себе представить следующим образом: прививка первых цепей ПС* способствует развертыванию клубка макромолекулы ПММА и делает ее, тем самым, более доступной для последующих прививок ПС*.

Это положение справедливо до тех пор, пока число привитых ПС к макромолекуле ПММА не достигает столь большой частоты (например, $(>C=O)/PC = 2-5$), что они станут препятствовать дальнейшему присоединению атакующих ПС*. С этого момента скорость прививки на сильно разветвленных молекулах резко уменьшается и в системе произойдет накопление молекул с максимальным числом прививок, характерным для данного исходного соотношения $(>C=O)/PC^*$ и молекулярных весов ПММА и ПС*. С увеличением молекулярного веса ПММА эффект развертывания клубка макромолекулы снижается, поэтому происходит резкое уменьшение выхода привитого сополимера с максимальным числом прививок (фракция I) и создаются условия для более равномерного распределения ПС* по отдельным макромолекулам ПММА.

Повышение длины прививаемых цепей ПС* должно оказывать более сильное воздействие на молекулу ПММА, что приводит к более эффективному развертыванию клубка макромолекулы. Поэтому с увеличением молекулярного веса ПС* увеличивается выход привитого сополимера с максимальным числом прививок (фракция I).

Естественно, что влияние одной длинной цепи ПС* эквивалентно влиянию нескольких молекул ПС* меньшей длины (меньшего молекулярного веса).

Выводы

1. Разработан новый способ получения привитых сополимеров, основанный на взаимодействии полистироллития с ПММА.
2. Показано, что при взаимодействии указанных макромолекул реакция протекает не статистически, а преимущественно на макромолекулах ПММА, на которых уже началась реакция, т. е. имеет место избирательный характер реакции.
3. Увеличение молекулярного веса основной цепи (ПММА) снижает эффект избирательности, а прививаемой цепи — увеличивает этот эффект. Влияние относительной концентрации PS* тождественно влиянию величины молекулярного веса PS*.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
2. А. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пырков, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 443, 1959.
3. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. И. Мусевицкий, И. Я. Подубный, Ж. техн. физики, 28, 114, 1958.
4. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkowitz, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
5. P. Rempp, V. I. Volkov, L. Raggad, C. Sadron, Bull. Soc. chim., 5, 919, 1960, Высокомолек. соед., 2, 1521, 1960.
6. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 72.

SYNTHESIS AND STUDY OF GRAFT COPOLYMERS FORMED BY REACTION BETWEEN ORGANOMETAL AND POLAR POLYMERS.

I. SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF STYRENE AND METHYL METHACRYLATE

S. P. Mitsengendler, G. A. Andreeva, K. I. Sokolova, A. A. Korotkov

Summary

A method has been described for the preparation of graft copolymers of styrene methyl methacrylate based on reaction between polystyrenelithium (PS*) and polymethylmethacrylate (PMMA). Copolymers were obtained by this method in 100% yields without contamination by homopolymers or degradation products. The grafting reaction does not proceed statistically, but predominately on the PMMA macromolecules at which reaction has already begun. As a result of such selective grafting, copolymers are formed differing sharply in degree of branching and as a consequence, in composition and molecular weight. Increase in molecular weight of the backbone (PMMA) lowers the selectivity effect, whereas increase of that of the grafting - on chain increases the effect. The effect of the relative concentration of PS* is identical with that of the molecular weight of PS*. With proper choice of the molecular weights of PS* and PMMA and their ratio, conditions may be established under which the graft polymer will be homogeneous in composition and branching. The molecular weight of the graft copolymer determined by light scattering and diffusion techniques is close to that calculated from the composition. An explanation of the observed selectivity has been given.