

УДК 678.01:54:678.(744+746)-13

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИСТИРИЛЛИТИЯ  
С ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТАМИ И СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ ЗАДАННОГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ**

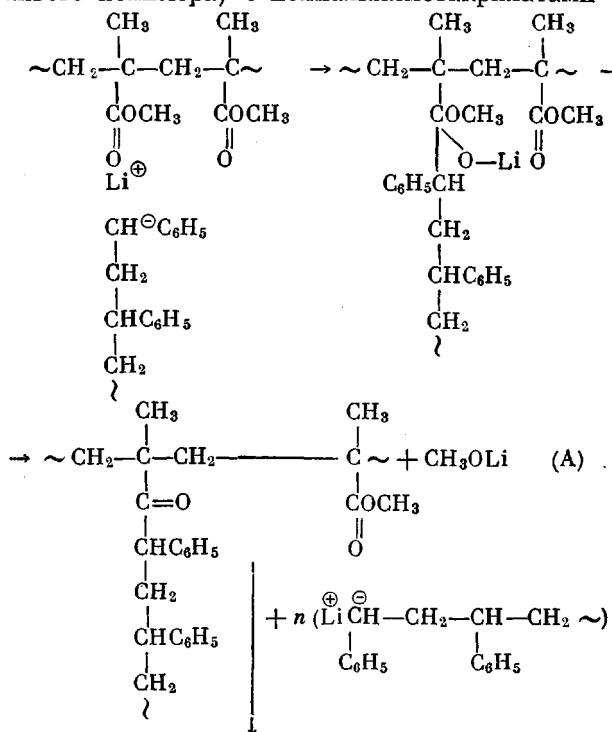
**G. A. Андreeва, | A. A. Коротков**

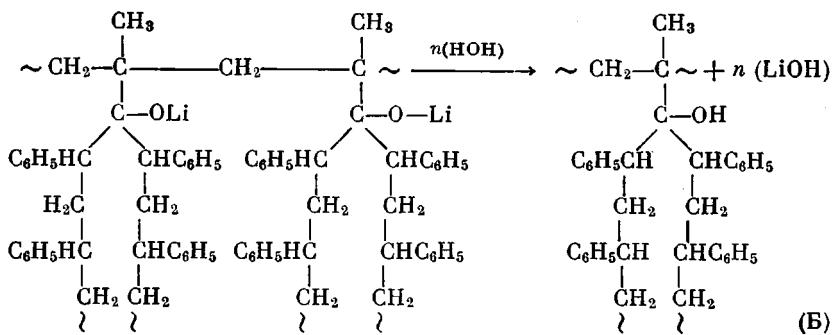
В настоящее время в химии высокомолекулярных соединений большое внимание уделяется вопросам синтеза гибридных полимеров в связи с тенденцией расширения области практического применения этих материалов. Повышенный интерес к изучению привитых сополимеров проявляется также в связи с их обнаружением среди природных полимерных веществ. В этом аспекте актуальной является проблема взаимосвязи состава и строения привитых сополимеров с конформацией их макромолекул, обусловленной взаимодействием привитых цепей, возможностью образования внутримолекулярных структур и степенью их ориентационного порядка, а также с гидродинамическими свойствами макромолекул.

Установление количественной связи между физическими характеристиками привитых полимеров и химическим и стереохимическим строением их цепей возможно только при использовании модельных полимеров, состав и строение которых могут варьироваться в достаточно широких пределах.

В связи с проблемой синтеза таких полимеров заслуживают внимания возможности, открывающиеся при использовании реакций прививки «живых» полимеров к макромолекулам, содержащим полярные функциональные группы. Существенное преимущество этого метода состоит в том, что компоненты модельных привитых сополимеров могут быть изучены отдельно.

Для получения привитых сополимеров использовали реакцию полистироллития (живого полимера) с полиалкилметакрилатами [1, 2].





Реакция может остановиться на стадии А и теоретически возможна стадия Б.

Как уже отмечалось в предыдущих работах, этот метод исключает образование блок-сополимеров, продуктов побочных процессов, а также продуктов деструкции. При достаточной чистоте реагентов можно исключить образование гомополимеров или свести их количество до малых величин. Однако при проведении реакции в толуоле при эквимолярном соотношении взаимодействующих компонентов, или близкому к нему, в полученном продукте может быть выделена фракция, представляющая собой чистый гомополимер стирола; состав полученных в этих опытах привитых сополимеров не отвечает заданному соотношению в исходной смеси. В табл. 1 приведены результаты таких опытов для привитых сополимеров на основе полиметилметакрилата (ПММА) и полибутилметакрилата (ПБМА). Полученные продукты по составу представляют собой фактически одну фракцию сильно разветвленного полимера. Аналогичный состав имеют привитые сополимеры при эквимолярном соотношении реагирующих компонентов после удаления гомополистирола (опыт 195). Отсюда можно сделать вывод, что полученные в этих условиях привитые

Таблица 1

Равномерное и неравномерное распределение полистирола в продуктах реакции ПС\* с ПМА в толуоле

Опыт, №	Содержание ПМА в исходной смеси, %	Мол. вес $\cdot 10^{-3}$		$R$ заданное*	I фракция: $R < R$ заданного			II фракция: $R \approx R$ заданному			III фракция: $R > R$ заданного			Основной полимер
		ПС	ПМА		выход, вес. %	расход ПМА, %	$R$	выход, вес. %	расход ПМА, %	$R$	выход, вес. %	расход ПМА, %	$R$	
144	9	2	100	2	0	—	—	98,6	100	2,0	1,4	—	—	ПММА
47	9	10	500	10	0	—	—	100,0	100	10,0	0	—	—	ПММА
48	9	20	500	20	0	—	—	97,6	96	2,0	2,4	9,0	107	ПММА
15	9	50	300	50	0	—	—	95,5	88	45,4	4,5	363	—	ПММА
195	4,6	2	100	1	48,0	0	0	52,0	100	2,0	0	—	—	ПММА
51	9	2	100	1,4	0	—	—	100,0	100	1,4	0	—	—	ПБМА
58	9	20	200	14	0	—	—	99,0	100	13,8	1,0	—	—	ПБМА
126	50	50	300	140	0	—	—	91,0	82,4	114	9,0	17,6	5000	ПБМА
26	33	50	200	250	68,0	41,5	125	0	—	—	32,0	58,5	750	ПММА
224	50	20	1500	200	52,5	40,0	123	0	—	—	48,5	72,0	600	ПММА
37	33	2	500	10	18,6	3,0	2	48,4	41,0	9,0	33,0	56,0	33,4	ПММА
55	50	2	200	14	53,1	27,4	3,7	36,4	47,0	14,0	10,5	25,6	233	ПБМА
57	50	20	200	140	50,7	38,0	80	0	—	—	49,3	62,0	229	ПБМА
128	50	2	500	14	0	—	—	100	100	14,0	0	—	—	ПтБМА
177	50	2	100	12	0	—	—	100	100	12,0	0	—	—	ПФМА

\*  $R$  — соотношение компонентов в смеси (т. е. число сто кнэфирных групп, приходящихся на одну макромолекулу полистирола).

сополимеры представляют собой продукт максимальной глубины реакции по сложноэфирным группам полиалкилметакрилатов. Теоретически возможная прививка полистириллития ( $\text{ПС}^*$ ) на каждую сложноэфирную группу полиалкилметакрилата (ПМА) ограничена, видимо, стерическими препятствиями, вызванными присоединившимися боковыми цепями полистирола (ПС). Эффект торможения реакции, обусловленный экранированием непрореагировавших сложноэфирных групп привитыми цепями ПС подтверждается влиянием на ход реакции величины молекулярного веса живого полистирола. При увеличении последнего от  $2 \times 10^3$  до  $20 \times 10^3$  максимальная конверсия по сложноэфирным группам уменьшается примерно от 60 ( $R = 1,5 - 2$ ) до 5 мол. % ( $R = 20 - 25$ ) \* (в продуктах реакции). Привитые сополимеры, полученные в таких предельных условиях, представляют собой однородные по составу продукты, отвечающие соотношению реагентов в исходной смеси и имеют, следовательно, узкое распределение по составу. Можно ожидать, что они обладают также относительно регулярной структурой, выражющейся в чередовании прореагировавших и непрореагировавших сложноэфирных групп или, другими словами, примерно одинаковым расстоянием в основной цепи между привитыми ветвями ПС.

Эти результаты дают возможность наметить пути подхода к решению задачи получения модельных привитых сополимеров с заранее заданной степенью прививки. Выбирая молекулярный вес  $\text{ПС}^*$  и соотношение реагентов  $R$ , приводящее к максимальной конверсии сложноэфирных групп, можно получить серию привитых сополимеров, отличающихся расстоянием между боковыми цепями и молекулярным весом последних.

При значительном изменении соотношения взаимодействующих компонентов в сторону уменьшения доли живого ПС ( $R \geq 10$ ) нельзя рассчитывать получить привитые сополимеры, однородные по составу. Такое соотношение компонентов благоприятствует получению продукта, характеризующегося случайным распределением привитых цепей по макромолекулам «хребта». Привитые сополимеры получали в толуоле на основе полиалкилметакрилатов различных молекулярных весов и полистириллития с молекулярными весами от  $2 \times 10^3$  до  $100 \times 10^3$ . Соответственно меняли и соотношение взаимодействующих компонентов  $R$ .

Реакция прививки  $\text{ПС}^*$  к поли-трет.бутилметакрилату (ПтБМА) и полифенилметакрилату (ПФМА) приводит к продукту, достаточно однородному по составу. В привитых сополимерах состав и разветвление отвечают заданному (табл. 1, опыты 128, 177).

При сравнении этих результатов с данными о привитых сополимерах на основе ПММА и ПБМА, полученными в тех же условиях, следует отметить, что в последнем случае имеет место различное распределение привитого полистирола по цепям полиалкилметакрилатов (табл. 1). Наряду с фракциями с большим содержанием ПС (частая прививка) имеются фракции среднего состава и почти не прореагировавший полиалкилметакрилат.

Для ПтБМА и ПФМА толуол является лучшим растворителем, чем для ПММА и ПБМА. Различной растворимостью двух пар полимеров (ПтБМА, ПФМА — ПММА, ПБМА) в толуоле можно попытаться объяснить полученную однородность по составу фракций в первом случае и неоднородность во втором. Экспериментальной проверкой этого предположения явилось проведение реакции в более хороших растворителях (тетрагидрофuran (ТГФ), диоксан и диэтиловый эфир для ПБМА) и более плохом — смеси гексана с толуолом (табл. 2). Фракционирование и анализы продуктов реакции ПММА и ПБМА с  $\text{ПС}^*$  в ТГФ показывают, что полученные привитые сополимеры однородны по составу, и степень

\*  $R$  — число сложноэфирных групп, приходящихся на одну макромолекулу полистирола.

Таблица 2

## Влияние природы растворителя на прививку ПС\* к ПМА

Опыт, №	I фракция: $R < R$ заданного			II фракция: $R \approx R$ заданному			III фракция: $R > R$ заданного			Растворитель
	выход, вес. %	расход ПМА, %	$R$	выход, вес. %	расход ПМА, %	$R$	выход, вес. %	расход ПМА, %	$R$	
$\text{ПС}^* + \text{ПММА}; \text{МВ}_{\text{ПС}} = 2 \cdot 10^3; \text{МВ}_{\text{ПММА}} = 100 \cdot 10^3; R = 10$										
170	0	—	—	100	100	10	0	—	—	ТГФ
205	0	—	—	100	100	10	0	—	—	Диоксан
81	68,1	25,0	2,2	15,3	15	7	16,6	60,0	650	Толуол+гексан(15%)
226	26,4	7,0	2	73,6	95	15,0	0	—	—	ТГФ+гексан(10%)
$\text{ПС}^* + \text{ПБМА}; \text{МВ}_{\text{ПС}} = 2 \cdot 10^3; \text{МВ}_{\text{ПБМА}} = 200 \cdot 10^3; R = 14$										
200	0	—	—	100	100	14	0	—	—	ТГФ
204	0	—	—	100	100	14	0	—	—	Диоксан
202	0	—	—	100	100	14	0	—	—	Диэтиловый эфир
181	44,0	19,0	4,0	0	—	—	56,0	87,0	53	ТГФ+гексан(30%)
184	49,2	23,4	3,5	23,3	27,0	19,4	27,5	49,6	130	Толуол+гексан(20%)
$\text{ПС}^* + \text{ПтБМА}; \text{МВ}_{\text{ПС}} = 2 \cdot 10^3; \text{МВ}_{\text{ПтБМА}} = 500 \cdot 10^3; R = 14$										
175	63,8	46,5	6,6	12,7	17,0	25	23,5	36,0	30	Толуол+гексан(40%)
$\text{ПС}^* + \text{ПФМА}; \text{МВ}_{\text{ПС}} = 2 \cdot 10^3; \text{МВ}_{\text{ПФМА}} = 100 \cdot 10^3; R = 12$										
211	0	—	—	100	100	12	0	—	—	ТГФ
208	66,0	42,5	5,7	0	—	—	34,0	51,0	37	Толуол+гексан(20%)
209	7,0	2,1	2,5	93	98,5	13,5	0	—	—	ТГФ+гексан(5%)

\* МВ — молекулярный вес.

разветвления соответствует заданной (опыты 170, 200). Для ПФМА результаты опытов в ТГФ не отличаются от результатов, полученных в толуоле (опыт 211). В диэтиловом эфире реакция для ПБМА протекает аналогичным образом (опыт 202). При использовании в качестве растворителя диоксана также получили однородный по составу фракций продукт (опыты 204, 205). Добавление гексана к толуолу (последний, как уже сказано, не является достаточно хорошим растворителем для ПММА и ПБМА) практически не внесло ничего нового в состав продуктов реакции для этих полимеров. Фракции неоднородны по составу и результаты почти не отличаются от полученных в толуоле (опыты 81, 184). Эти факты подтверждают влияние растворимости, мало изменившейся в данном случае. При прививке ПС\* к ПтБМА и ПФМА в толуоле получены, как уже показано, однородные по составу продукты. Добавление гексана, т. е. ухудшение растворителя для хребта привело к неоднородному сополимеру: около 65% составляют сильно разветвленные фракции и ~35% — слабо прореагировавшие ПтБМА и ПФМА (опыты 175, 208). Реакцию проводили также в смешанном растворителе ТГФ — гексан, растворяющая способность которого хуже, чем у ТГФ. Полученные продукты были неоднородны по составу (опыты 226, 181, 209). Как и в предыдущем случае, это, возможно, связано с изменением свойств растворителя и, следовательно, ухудшением растворимости реагирующих полиалкилметакрилатов.

Анализ всех экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что наблюдаемая однородность или неоднородность по составу получаемых привитых сополимеров может быть связана как с растворимостью основ-

ного полимера (хребта), так и с конформацией макромолекул в том или ином растворителе и возможным изменением ее в процессе прививки.

Ранее нами была выдвинута гипотеза о возможном разворачивании клубкообразных молекул по мере прививки полистирола при проведении реакции в относительно плохом растворителе [1]. Предполагалось также, что в более хорошем растворителе макромолекулы находятся в развернутой форме, следствием чего является однородность по составу полученных привитых сополимеров. На основании исследования только продуктов реакции прививки можно сделать лишь предположение о механизме взаимодействия макромолекул. С целью выяснения природы явления, лежащего в основе различного характера распределения ПС по макромолекулам хребта в зависимости от растворимости последних, исследовали кинетику реакции прививки в соответствующих условиях. Взаимодействие макромолекул изучали спектрофотометрически в видимой области спектра при  $-70^{\circ}$ . Для выявления специфики взаимодействия высокомолекулярных соединений была изучена также реакция в модельных условиях. Скорость взаимодействия макромолекул сравнивали со скоростью реакции живого ПС с гидрированным метилметакрилатом (метилизобутиратом), моделирующим звено полярного полимера. Константа скорости в этом случае должна отражать истинную реакционноспособность сложноэфирной группы по сравнению с «кажущейся» активностью в полимере, которая обусловлена конформацией макромолекул в умеренно концентрированном растворе и, следовательно, меньшей доступностью реакционноспособных групп ПМА.

Если справедливо высказанное ранее предположение, что неоднородность продуктов реакции прививки в толуоле обусловлена разворачиванием клубкообразных молекул ПМА по мере присоединения к ПС\*, то скорость взаимодействия полистириллития с ПМА сначала должна быть низкой, так как все молекулы ПМА находятся в форме клубков, а затем должна повышаться по мере разворачивания молекул и становиться максимальной. В дальнейшем она должна понижаться вследствие расхода ПС\*. При реакции в хорошем растворителе, где все макромолекулы должны быть развернуты, ожидали увеличения скорости и отсутствия индукционного периода.

Однако при рассмотрении кинетических кривых реакции ПС\* с ПММА и ПБМА наблюдали отсутствие индукционного периода в толуоле (менее хорошем растворителе) и наличие его в ТГФ (рис. 1). Форма кривых должна определяться совокупностью условий, вызывающих равномерное или неравномерное присоединение живого полистирола. При проведении реакции прививки в толуоле удельная скорость процесса ( $\bar{V}$ ) остается примерно постоянной ( $\bar{V} = 6,0 - 4,2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$  для ПММА и  $4,2 - 3,0 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$  для ПБМА). Это означает, что введение боковых ветвей ПС\* в молекулу ПМА не вызывает значительного изменения доступности функциональных групп полимера, которое наступило бы в случае разворачивания макромолекул ПМА. По-видимому, конформация, присущая ПМА в данных условиях (растворитель, температура, концентрация), в ходе реакции с ПС\* не меняется. Если это справедливо, то надо

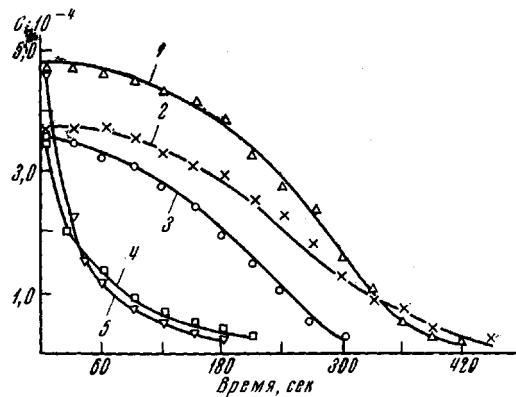


Рис. 1. Кинетика реакции ПС с полиалкилметакрилатами в разных растворителях:  
1 — с ПММА в ТГФ; 2 — с ПБМА в ТГФ; 3 — с ПБМА в эфире; 4 — с ПБМА в толуоле; 5 — с ПММА в толуоле

предположить, что как характер межмолекулярного распределения ПС, так и особенности кинетики в тех или иных условиях определяются конформацией молекул самих ПМА.

Из кинетических данных следует, что в ТГФ реакция протекает в диффузионной области. На кривых имеется явно выраженный индукционный период, удельная скорость реакции ПС\* с ПМА в ТГФ на два порядка меньше, чем в толуоле ( $\bar{V} = 0,03\text{--}1,3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$  для ПММА и  $0,05\text{--}1,0$  для ПБМА), хотя соответствующие константы реакции живого ПС с метилизобутиратом отличаются менее чем в два раза: в толуоле  $k = 880 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ , в ТГФ —  $500 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ .

Эти различия могут быть объяснены специфическими свойствами толуола и ТГФ как растворителей для ПММА и ПБМА. По сравнению с толуолом, в ТГФ — более полярном растворителе — значительно большую роль может играть взаимодействие полярных групп полимера с молекулами растворителя.

Критерием растворяющей особенности служит термодинамическое сродство растворителя к растворенному веществу [3]. Мерой этого сродства является изменение термодинамического потенциала системы или химических потенциалов компонентов при смешении. Чем больше изменение термодинамического потенциала растворителя, тем больше взаимодействие последнего с полимером. Известно также, что второй вириальный коэффициент  $A_2$  зависит от природы растворителя [4]:

Таблица 3  
Значения характеристических вязкостей при разных температурах

Полимер	[η], д.л./г			
	в толуоле		в ТГФ	
	при 20°	при -50°	при 20°	при -50°
ПММА	0,33	0,09	0,35	0,16
ПБМА	0,65	0,35	0,65	0,55
ПтБМА	0,85	0,64	—	—

в хорошем он должен быть больше, чем в плохом. При растворении ПММА в ТГФ химический потенциал растворителя  $\Delta\mu_1$  изменяется на  $-4,02 \cdot 10^{-4} \text{ кал}\cdot\text{см}^{-3}$ , а в толуоле — на  $-3,24 \cdot 10^{-4} \text{ кал}\cdot\text{см}^{-3}$ . Соответствующие величины второго вириального коэффициента  $A_2$  при 27° равны: для ТГФ — 12,2 и для толуола — 8,1  $\text{атм}\cdot\text{см}^6\cdot\text{г}^{-2}$  [5]. В ТГФ взаимодействие полимер — полимер менее выражено, чем в толуоле. Это должно приводить к увеличению эффективных размеров полимерных клубков в случае ТГФ. Сопоставление значений характеристических вязкостей растворов ПММА и ПтБМА в ТГФ и толуоле показывают, что при 20° природа растворителя практически не играет роли, в то время как при понижении температуры до  $-50^\circ$  значения величин характеристических вязкостей полимеров в ТГФ почти в два раза больше, чем в толуоле (табл. 3).

В умеренно концентрированных растворах ПММА и ПБМА в ТГФ при низких температурах значительную роль могут играть межмолекулярные взаимодействия. В этих условиях возможно образование пространственных ассоциатов [3, 6]. Особенности реакции в ТГФ связаны, по-видимому, с возникновением микрогетерофазной системы при смешении растворов ПМА с ПС\*. Реакционная смесь в этом случае представляет собой коллоидный раствор. Микрофаза по составу повторяет исходный раствор ПМА, а макрофаза — раствор живого ПС в ТГФ. Эта картина дает возможность интерпретировать с единой точки зрения данные о кинетике реакции в ТГФ и по распределению ПС в продуктах синтеза. Скорость реакции лимитируется диффузией ПС\* из одной фазы в другую. После смешения компонентов концентрация живого ПС в микрофазе неизначительна, и реакция идет медленно. На кинетической кривой этому соответствует индукционный период (рис. 1, кривые 1, 2). На следующем участке скорость реакции почти не зависит от концентрации реагентов, а затем уменьшается вследствие расхода ПС\*, однако удельная скорость реакции монотонно возрастает в течение всего процесса ( $0,03\text{--}1,0$  и  $0,05\text{--}1,0 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ ). Такой характер зависимости подтверж-

дает предположение о том, что скорость реакции определяется диффузией. Все макромолекулы ПМА в микрофазе находятся в равном положении по отношению к полимерному металлоорганическому соединению, и поэтому происходит равномерное распределение полистирольных цепей по макромолекулам хребта.

В случае взаимодействия ПС\* с ПФМА и ПтБМА в толуоле равномерный характер прививки объясняется, по-видимому, относительно

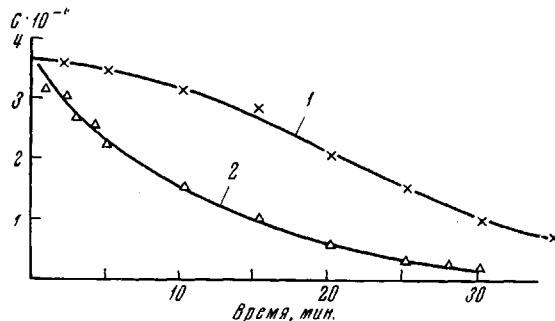


Рис. 2. Прививка ПС к ПтБМА в толуоле (1) и смеси толуола с гексаном (1:4) (2)

большим термодинамическим сродством этих полимеров к растворителю. При ухудшении свойств растворителя в результате добавления гексана создаются условия, вызывающие неравномерный характер присоединения живого ПС. Форма кинетических кривых реакции ПтБМА в толуоле характерна для равномерного распределения ПС в продуктах взаимодействия полимеров, а в смешанном растворителе — для неравномерного (рис. 2) ( $\bar{V} = 0,03—0,16 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$  в толуоле и  $\bar{V} = 0,3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$  в смеси толуола с гексаном).

Эти предположения находят подтверждение при анализе кинетики реакции ПС\* с привитым сополимером со средней степенью распределения боковых ветвей полистирола  $R = 48$  (рис. 3). Сополимер содержит около 30 вес. % полистирольного компонента. Следствием этого должно быть увеличение термодинамического сродства к толуолу по сравнению с ПММА. Согласно сформулированным представлениям, раствор такого сополимера в толуоле может проявлять те же свойства, что и растворы ПММА и ПБМА в ТГФ, а ПтБМА и ПФМА — в толуоле. Кинетическая кривая реакции привитого сополимера с живым ПС имеет достаточно выраженный индукционный период, удельная скорость реакции монотонно возрастает в течение эксперимента ( $\bar{V} = 0,005—0,035 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ ).

На кинетических кривых реакции ПММА и ПБМА с ПС\* в толуоле (рис. 1, кривые 4 и 5) отсутствует индукционный период. Реакция подчиняется уравнению второго порядка и не лимитируется диффузией. Некоторое уменьшение удельной скорости реакции с конверсией следует объяснить увеличением стерических препятствий по мере присоединения цепей ПС\*. Неравномерное распределение ПС по макромолекулам хребта, возможно, связано с образованием в умеренно

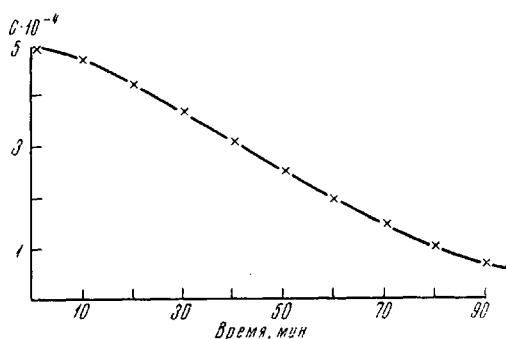


Рис. 3. Прививка к привитому сополимеру состава  $R = 48$  в толуоле

концентрированном растворе толуола при низкой температуре надмолекулярных структур, включающих несколько цепей ПМА. При этом на первой стадии в реакцию вступают полимерные молекулы, находящиеся на поверхности этих структур. Так как реагенты взяты не в эквимолярных количествах, а в таком соотношении, что на 10—15 сложноэфирных групп приходится одна живая цепь ПС ( $R = 10—15$ ), то подавляющая часть ПС\* оказывается присоединенной к тем макромолекулам, которые расположены ближе к поверхности. Молекулы ПМА, находящиеся во внутренней сфере надмолекулярного образования, реагируют только теми участками, которые оказались на поверхности этой структуры. Уязвимым местом приведенного выше объяснения неравномерности реакции в толуоле следует считать отсутствие прямых данных о существовании надмолекулярных структур ПММА и ПБМА в этих условиях. С другой стороны, при исследовании свойств и поведения макромолекул в растворах умеренной концентрации при критических условиях, т. е. при критической концентрации и критической температуре ( $T_k$ ), было бы обнаружено, что размеры клубков макромолекул вблизи  $T_k$  могут быть значительно меньше невозмущенных размеров [7]. При проведении реакции в толуоле при  $-70^\circ$  и концентрации около 3% свойства раствора могут приближаться, по-видимому, к свойствам в критических условиях, и поэтому полимерные клубки должны отличаться высокой сегментной плотностью. Об этом свидетельствует и различие значений характеристических вязкостей растворов ПММА и ПБМА в ТГФ и толуоле при  $-50^\circ$  (табл. 3). Неоднородность продуктов реакции по составу в этом случае можно интерпретировать следующим образом. Характер распределения ПС между макромолекулами ПМА в случае ре-

акции в толуоле будет рассматривать как результат совокупности двух процессов, имеющих вероятностный характер: 1) распределение клубков макромолекул ПМА по степени свернутости; 2) распределение ПС\* между макромолекулами ПМА при таком условии, что доступность сложноэфирных групп одной макромолекулы ПМА была бы равна доступности функциональных групп всех остальных макромолекул, находящихся в растворе.

Величина плотности распределения суммы этих событий определяется законом композиции распределений. Поэтому при взаимодействии ИС\* с клубками ПМА распределение ПС подчиняется вероятностному закону, но кривая распределения имеет более низкий и размытый максимум по сравнению с кривыми каждого процесса в отдельности [8].

В том случае, если в каждом из этих процессов имеет место распределение событий по нормальному закону (Гаусса) с дисперсией  $D_i$ , то величина плотности распределения суммы этих событий может быть представлена известной формулой:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}},$$

в которой среднее квадратичное отклонение  $\sigma = \sqrt{D(x)}$ , где  $D(x) = D_1 + D_2$ , т. е. дисперсия суммы независимых случайных величин равна сумме дисперсий отдельных величин.

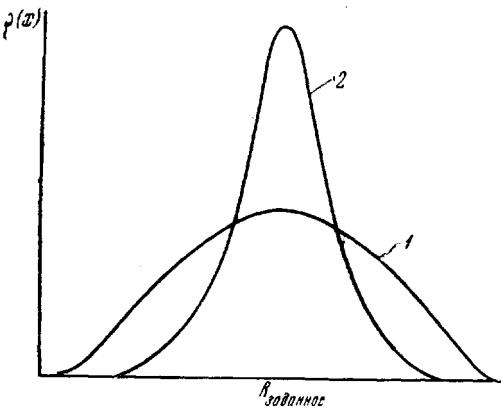


Рис. 4. Кривые распределения полистирола в привитом сополимере. Обозначения кривых см. в тексте

ме дисперсий этих величин. При  $x = \bar{x}$ ,  $\varphi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}}$ . Это означает,

что величина максимума на кривой нормального распределения обратно пропорциональна корню квадратному из дисперсии. Отсюда следует, что кривая плотности вероятности суммы независимых случайных величин (рис. 4, кривая 1) действительно имеет более низкий и размытый максимум по сравнению с кривыми каждого процесса в отдельности (кривая 2).

Таким образом, распределение ПС в привитом сополимере, полученном в растворе в толуоле, описывается кривой типа 1, и при разделении продукта значительно больше доля фракций сополимера, в котором содержание ПС сильно отличается от заданного соотношения  $R$  в исходной смеси. При реакции в ТГФ распределение обусловлено только процессом 2, поскольку доступность макромолекул одинакова. Этому соответствует кривая типа 2, т. е. узкое распределение при равномерном характере реакции.

При таком понимании влияния природы растворителя на состав продуктов реакции ПС\* с ПМА причина неоднородности заключается не в отклонении от статистического закона распределения, а в наложении друг на друга двух вероятностных процессов, т. е. в композиции двух нормальных распределений. В том случае, когда реагенты взяты не в эквимолярном количестве, а при соотношении  $R \gg R_{\max}$ , с живым ПС реагируют в основном группы, расположенные на поверхности клубка, в результате чего могут возникнуть привитые сополимеры с неравномерным распределением боковых полистирольных цепей по длине одной и той же макромолекулы. В процессе осаждения метанолом такого сополимера происходит увеличение внутримолекулярного взаимодействия: притяжение звеньев метилметакрилата (ММА) друг к другу, отталкивание их от цепей ПС вследствие несовместимости и одновременно притяжение полистирольных цепей друг к другу. Совокупность этих взаимодействий может приводить к выпадению самих на себя тех участков метилметакрилатных звеньев, длина которых значительно превышает размер статистического сегмента исходного ПМА. Предположение такого рода было сформулировано в работах Меррета с сотр. для случая привитых сополимеров MMA и натурального каучука [9–11]. Детальные представления о структуре гибридных полимеров были развиты на основании изучения гидродинамических и физико-механических свойств блок-сополимеров стирол — полизиопрен [12].

Авторы указывают на внутримолекулярное агрегирование нерастворимых в селективных растворителях блоков (выпадение самих на себя) с образованием полужесткой клубкообразной молекулы.

Отличительной особенностью таких полимеров следует считать потенциальную возможность увеличения жесткости в результате уменьшения контурной длины макромолекулы при выпадении самих на себя непрореагировавших участков относительно большой длины при осаждении продуктов. Внутримолекулярная агрегация участков ПМА цепи и взаимодействие между собой боковых полистирольных цепей должны приводить к образованию структурированных, не деформируемых в растворе макромолекул.

Измерениями светорассеяния и вязкости растворов привитых сополимеров ПММА — ПС, полученных при  $R = 80—90$ ,  $M_{\text{ПММА}} = 10 \cdot 10^5$ ;  $M_{\text{ПС}} = 25 \cdot 10^3$  в толуоле, установлено, что средние размеры клубков и характеристические вязкости растворов таких полимеров полностью независимы от термодинамических свойств растворителей. Близость к нулю величины второго вириального коэффициента их растворов объясняется исходя из представлений о макромолекулах этих привитых сополимеров как жестких и непротекаемых для растворителя клубках [13].

На основании всего вышеизложенного, можно заключить, что в случае привитых сополимеров, полученных в толуоле при соотношении реагентов  $R \gg R_{\max}$  и соответствующих молекулярных весах ПС, реализуется возможность уменьшения среднего расстояния между привитыми цепями в процессе осаждения и несоответствие этого расстояния частоте прививки, задаваемой выбором величины  $R$ .

При  $R = 10-20$  не происходит внутримолекулярного выпадения звеньев полиметакрилатной цепи самих на себя. В этом случае также может иметь место неоднородность продукта по составу, нежелательная с точки зрения использования этих соединений в качестве модельных привитых сополимеров. При проведении реакции в хороших растворителях однородность продукта по составу связывалась нами с тем, что в этих условиях все макромолекулы ПМА находятся в равном положении по отношению к полимерному металлоорганическому соединению. Следствием относительно узкого распределения по составу является меньшее отклонение расстояния между боковыми цепями ПС от среднего расстояния заданного соотношения компонентов  $R$ .

### Экспериментальная часть

Синтез привитых сополимеров и анализ полученных продуктов проводили по методикам, описанным ранее [1, 2].

Кинетику реакции прививки изучали спектрофотометрически в видимой области спектра при  $-70^\circ$  и  $\lambda = 345 \text{ мкм}$  на спектрофотометре СФ-4А. Использовали кюветы, впаянные в криостат и окруженные вакуумированной рубашкой, предохраняющей стекла кювет от запотевания. Температуру криостата фиксировали на потенциометре показаниями отградуированной термопары. Заполнение кюветы раствором живого ПС и добавление ПМА производили с помощью шприца. Так как интенсивность окраски раствора определяется числом активных концов ПС\*, то для построения градиро-вочной кривой (поглощение — концентрация активных центров [C]) использовали предложенный Шварцем метод, основанный на количественной реакции карбанионов с кетоном Михлера [14]. Кинетические измерения проводили при соотношении взаимодействующих компонентов ( $R$ ), равном  $10-14$ , при концентрации  $\text{ПС}^* = 0,5$ ,  $\text{ПМА} = 0,3 \text{ моль/л}$  и молекулярных весах  $\text{ПС} = 2 \cdot 10^3$  и  $\text{ПМА} = 100 \cdot 10^3$  и  $200 \cdot 10^3$ .

### Выходы

1. Исследована реакция получения привитых сополимеров взаимодействием полистирилита с полиалкилметакрилатом. Установлено, что при определенных соотношениях взаимодействующих компонентов и молекулярных весах полистирола не достигается теоретически возможная глубина реакции. Эффект торможения реакции обусловлен экранированием непререагировавших сложноэфирных групп привитыми цепями полистирола. С увеличением молекулярного веса последнего экранирующее влияние боковых цепей возрастает.

2. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика взаимодействия макромолекул полистирилита с полиалкилметакрилатами и обнаружена корреляция характера кинетики реакции с образованием однородных или неоднородных по составу продуктов.

3. Найдена зависимость протекания реакции от средства растворителя к полимеру. В термодинамически хороших растворителях реакция протекает в диффузионной области. При ухудшении растворителя реакция подчиняется уравнению второго порядка и не лимитируется диффузией.

4. На основании анализа всех экспериментальных данных показана возможность получения модельных привитых сополимеров заданного состава и строения путем соответствующего подбора соотношения взаимодействующих компонентов, молекулярного веса живого полистирола и применения растворителей, обладающих возможно большим средством к данному полимеру.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
2. Г. А. Андреева, С. П. Миценгендлер, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 8, 2159, 1966.
3. А. А. Тагер, Успехи химии, 27, 481, 1958.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964, стр. 61.
5. G. V. Schulz, H. Doell, Z. Elektrochem., 57, 841, 1953.
6. Б. Э. Геллер, Сб. Химия и химическая технология высокомолекулярных соединений, вып. 1, Ташкент, 1964, стр. 189.
7. Б. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Коллоидн. ж., 28, 904, 1966.
8. Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятности, изд-во «Наука», 1965.
9. P. W. Allen, F. M. Merrett, J. Polymer Sci., 22, 193, 1956.
10. F. M. Merrett, J. Polymer Sci., 24, 487, 1957.
11. S. Schlick, M. Levy, J. Phys. Chem., 64, 883, 1960.
12. С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., 4, 250, 1962.
13. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, Высокомолек. соед., A11, 764, 1969.
14. M. Szwarc, J. Trotman, Makromolek. Chem., 37, 39, 1960.

---

## REACTION OF POLYSTYRYLLITHIUM WITH POLYALKYLMETHACRYLATES AND SYNTHESIS OF THE GRAFT-COPOLYMERS OF THE GIVEN COMPOSITION AND STRUCTURE

G. A. Andreeva, [A. A. Korotkov]

### Summary

Reaction of polystyryllithium with polyalkylmethacrylates does not proceed to the theoretical conversion at certain ratio of the reagents due to the impeding effect of shielding of unreacted ester groups with the grafted polystyrene chains. The effect is increased with molecular weight of the side chains. Correlation of the reaction kinetics with rising of the products homogeneous and nonhomogeneous on the composition have been observed. The dependence of reaction of the solvent affinity to the polymer have been found. In thermodynamically good solvents the reaction occurs in diffusion region, in poor solvents is obeyed to second order equation and is not limited with diffusion. It has been experimentally shown the possibility to prepare model graft-copolymers of the given composition and structure by choosing the ratio of the components, molecular weight of «living» polystyrene and solvents with the highest possible affinity to the polymer.

---