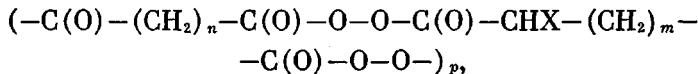


**ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ НА ПОЛИМЕР ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ОЛИГОПЕРЕКИСНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**

Н. М. Домарева, Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев

Ранее было показано [1, 2], что в процессе полимеризации стирола, инициированной моноперекисными соединениями различного строения, наблюдается увеличение молекулярного веса полимера. Величина этого эффекта зависит от природы инициатора, что объяснялось реакцией передачи цепи на полистирол (ПС) первичными радикалами. При использовании олигоперекисных инициаторов наблюдается еще более значительный рост молекулярного веса полимера с глубиной конверсии, но это связано уже в основном с особенностями механизма полимеризации [3, 4]. Между тем, влияние вторичных процессов передачи цепи на структуру образующихся макромолекул и их роль в увеличении роста молекулярного веса при инициировании полимеризации такими соединениями до сих пор не изучены.

Исходя из общетеоретических предпосылок, нет оснований полагать, что при «макроинициировании», имеющем место в присутствии олигоперекисей, передача цепи на полимер будет зависеть от глубины конверсии, как это имеет место при инициировании полимеризации моноперекисями [2]. Нам представляется целесообразным рассмотреть этот вопрос, используя в качестве инициаторов полимеризации олигомерные перекиси с неодинаковыми по термоустойчивости перекисными группами общего строения



где $n=5-8$; $m=4-6$; $X=\text{Br, Cl, C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$; $\mu=8-20$.

Возможность использования их в качестве эффективных инициаторов описана в [4].

В данной работе исследована разветвленность ПС, полученных при инициировании полимеризации стирола олиго(субероилдиперокси- α -бром-субероил)перекисью (П-1) ($n=6$, $m=5$, $\mu=11$); олиго(азелаоилдиперокси- α -хлоразелаоил)перекисью (П-2) ($n=7$, $m=6$, $\mu=21$) и олиго(азелаоилдиперокси- α -бромазелаоил)перекисью (П-3) ($n=7$, $m=6$, $\mu=18$). Результаты использования этих инициаторов являются характерными и для других олигомерных диацильных перекисей: наблюдается непрерывный рост молекулярного веса полимера с глубиной конверсии, причем значение $[\eta]$ ПС при 100%-ной конверсии в четыре—шесть раз выше, чем при конверсии 5—7%. Возможность возникновения разветвленности в молекулах полученного ПС мы исследовали вискозиметрически, основываясь на том, что образующиеся в процессе полимеризации макромолекулы ПС содержат только незначительное количество изолированных групп инициатора, что не может сказаться на изменении формы молекулярного клубка, а разветвленность приводит к увеличению компактности молекулы полимера в растворе, и, следовательно, к уменьшению $[\eta]_p$, разветвленной макромолекулы по сравнению с $[\eta]_p$ линейной того же молекулярного веса.

Экспериментальная часть

Синтез и идентификацию выбранных для исследования олигоперекисей проводили по ранее описанной методике [5]. Чистота перекисей не ниже 97%. Условия полимеризации стирола приведены в таблице.

Условия получения, молекулярный вес и разветвленность исследуемого ПС

Образец, №	Перекись	Концен- трация инициа- тора, осново- моль/л	Темпе- ратура полиме- ризации, °C	<i>S</i> , %	$[\eta]_p$, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_n$, дл/г	$[\eta]_p/[\eta]_n$	<i>N</i>
1	П-1	0,025	70	10	0,64	175	0,77	0,83	3
2		0,025		40	0,88	280	1,07	0,82	3
3		0,025		60	1,01	335	1,20	0,84	3
4		0,025		80	1,35	440	1,47	0,92	1
5		0,005		10	1,37	375	1,32	1,03	0
6	П-2	0,0125	70	10	1,06	335	1,20	0,88	2
7 *		0,0125	80	10	0,70	190	0,81	0,86	2
8	П-3	0,05	70	10	0,48	125	0,60	0,80	4
9		0,05		100	1,27	500	1,61	0,79	4

* Для образцов 1—6, 8 и 9 температура полимеризации 70°, для образца 7 — 80°.

Степень конверсии *S* стирола определяли гравиметрическим методом. Образцы ПС, выделенные на различных глубинах превращения, переосаждали из бензольных растворов метанолом и сушили в вакууме.

$[\eta]$ в бензоле при 25° измеряли с помощью вискозиметра с подвешенным уровнем методом экстраполяции на нулевую концентрацию. Время истечения 1 см³ растворителя составляло 91 сек. \bar{M}_w образцов определяли методом светорассеяния с помощью лабораторного визуального нефелометра, созданного на основе фотометра ФМ-58, приведя градуировку по бензолу. В качестве растворителя использовали метилэтилкетон.

Для сопоставления полученных значений $[\eta]$ с таковыми для линейного ПС использовали соотношение $[\eta] = 1,48 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0.71}$ дл/г, найденное нами на основании предварительного исследования 11 фракций тем же методами ($\bar{M}_w = 1,4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^6$) линейного ПС и близкое к имеющимся в литературе данным: $[\eta] = 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0.66}$ дл/г (бензол, 25°; $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^6$) [6]; $[\eta] = 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.72}$, дл/г (бензол 25°; $\bar{M}_{SD} = 1,2 \cdot 10^3 - 5,4 \cdot 10^5$) [7]; $[\eta] = 0,85 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.75}$, дл/г (бензол, 25°) [8].

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, экспериментальные данные для исследуемого ПС не соответствуют зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_w для линейного ПС, отклоняясь в сторону меньших значений $[\eta]$. Подобное отклонение в общем случае может быть вызвано не только разветвленностью макромолекул, но и большой полидисперсностью образцов по молекулярному весу. Для проверки последнего предположения были определены \bar{M}_n для образцов 4 и 6 (таблица). Определения производили с помощью осмометра типа Фуосса-Мида с мембранный «ультрацеллафильтр файнст», используя в качестве растворителя метилэтилкетон при 25°. Найдено, что образцу 6 соответствуют $\bar{M}_n = 2,95 \cdot 10^5$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,13$; образцу 4 — $\bar{M}_n = 2,5 \cdot 10^5$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,76$. МВР, характеризуемое отношением $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,8$, можно отнести к промежуточному между «равновесным» ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$) и «рекомбинационным» ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5$) и описать распределением Шульца с параметром $k = 0,25$. Тогда, согласно [9], при $a = 0,71$ (показатель степени в соотношении $[\eta] - M$) получаем:

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = (k+2)/[\Gamma(a+k+2)/\Gamma(k+2)]^{1/a} = 1,06$$

Отсюда следует, что использование \bar{M}_w вместо \bar{M}_n в нашем случае приводит к максимальному отклонению $[\eta]$ лишь на ~4% (при условии, что зависимость $[\eta]_n$ от \bar{M} соответствует строго монодисперсному полимеру). Таким образом, имеющиеся у нас данные (отклонение $[\eta]_p$ от $[\eta]_n$ на 10—20%) свидетельствуют о разветвленности полученного ПС.

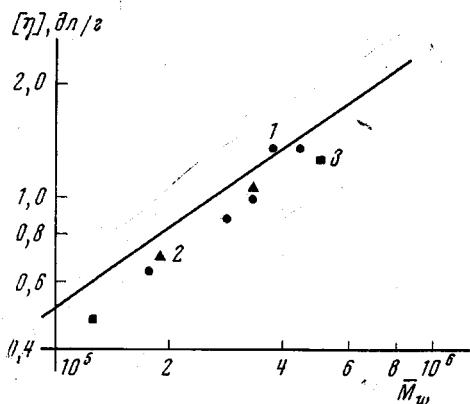


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w полистирола для П-1 (1); П-2 (2) и П-3 (3). Прямая — линейный ПС

Рис. 2. Дифференциальные кривые МВР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации олигоперекисью П-3 при 60° , концентрации инициатора 0,0125·осново-моль/л и $S=6$ (1) и 10 (2)

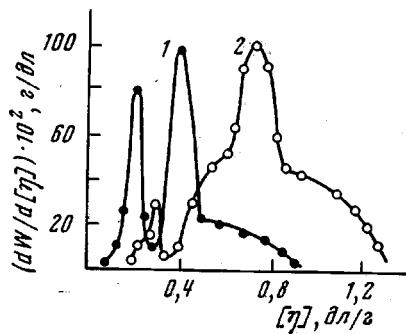


Рис. 2

Отношение $[\eta]_p/[\eta]_l$ может быть использовано для сравнительной оценки разветвленности, т. е. среднего числа N узлов ветвления на макромолекулу. Сопоставление этих величин с условиями полимеризации, приведенными в таблице, показывает, что большая разветвленность соответствует большему содержанию инициатора, независимо от его природы. В то же время такие факторы, как глубина конверсии и температура полимеризации, влияющие на молекулярный вес полимера, практически не сказываются на количестве ветвлений.

Вышеизложенные данные свидетельствуют о быстром превращении первичных радикалов инициатора в процессе полимеризации в растущие полимерные, поскольку к увеличению разветвленности с глубиной превращения могут приводить только процессы передачи цепи на полимер с участием первичных радикалов [10]. В таком случае можно предположить, что процесс полимеризации, начиная с 10%-ной конверсии и вплоть до самых глубоких стадий, осуществляется растущими макрорадикалами, так как передача цепи на полимер в их присутствии для ПС при данных температурах ($60\text{--}80^\circ$) не наблюдается, что было убедительно показано методом меченых атомов [11].

Изучение полистиролов, полученных в присутствии исследуемых олигоперекисей, подтверждает высказанное выше предположение о малой доле участия первичных радикалов в процессе инициирования и передачи цепи на полимер. Об этом свидетельствует трансформация приведенных на рис. 2 кривых МВР ПС с конверсией.

Для количественной оценки N мы воспользовались соотношением $[\eta]_p/[\eta]_l = h^3$, где h — отношение эффективных гидродинамических радиусов $(R_h)_p/(R_h)_l$, используя зависимость h от N по [12]. При этом предполагали статистическое распределение трифункциональных узлов ветвления в молекуле.

Основанием для выбора такого метода оценки N послужили результаты работы Моритца и Мейергофа [13], в которой для слабой и умеренной разветвленности полидодецилметакрилата показано хорошее совпадение результатов, полученных этим способом и с помощью известного соотношения Зимма и Штокмайера $(\bar{R}^2)_p/(\bar{R}^2)_l = g(N)$ на основании непосредственного измерения среднеквадратичных радиусов инерции $(\bar{R}^2)^{1/2}$ макромолекул методом светорассеяния. При этом не наблюдали влияния качества растворителя на величину $[\eta]_p/[\eta]_l$. Для проверки последнего обстоятельства в нашем случае мы провели измерения $[\eta]$ в циклогексане при

$\cdot 34,8^\circ$ (θ -растворитель для линейного ПС), получили для образца 1 $[\eta]_p = 0,29$ и с помощью уравнения $[\eta]_p = 8,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.5}$ дл/г [8] нашли $[\eta]_p / [\eta]_n = 0,83$, что прекрасно совпадает с результатом в случае хорошего растворителя (бензола) и свидетельствует о правомерности использования для расчетов данных, полученных в хорошем растворителе. Таким образом, видно, что в случае использования олигоперекисей в качестве инициаторов полимеризации разветвления в полимере образуются на начальной стадии полимеризации. Количество ветвлений сравнительно небольшое — два — четыре ветвления на макромолекулу при молекулярном весе $(150-400) \cdot 10^3$.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
31 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., 7, 74, 1965.
2. С. С. Иванчев, Ю. Н. Анисимов, А. И. Юрженко, Докл. АН СССР, 168, 1072, 1966.
3. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Т. А. Макарова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1482; Н. А. Shan, F. Leonard, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 537, 1951; Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 7, 169, 1965; Р. Ф. Марковская, Диссертация, 1969.
4. С. С. Иванчев, Ю. Л. Жеребин, Авт. свид. 394386, 1970; Бюлл. изобретений, 1973, № 34, 38.
5. Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Ж. органич. химии, 7, 1660, 1971.
6. D. C. Perreg, J. Polymer Sci., 7, 347, 1951.
7. G. Meuerhoff, Z. phys. Chem., 4, 335, 1955.
8. J.-C. Meunier, R. van Leemput, Makromolek. Chem., 147, 191, 1971.
9. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, стр. 80.
10. Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., A9, 692, 1967.
11. G. C. Bevington, G. M. Guzman, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., 221, 437, 453, 1954.
12. M. Kurata, M. Fukatsu, J. Chem. Phys., 41, 2934, 1964.
13. U. Moritz, G. Meuerhoff, Makromolek. Chem., 139, 23, 1970.

УДК 541.64 : 536.4

О ФАКТОРАХ, ВЛИЯЮЩИХ НА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Б. Ф. Маличенко

Ранее [1-8] при сопоставлении свойств фторсодержащих полиуретанов (ПУ) с их нефторированными аналогами отмечалось, что в большинстве случаев введение атомов фтора в главную полимерную цепь или боковые цепи приводит к существенному повышению термоустойчивости ПУ.

В настоящем сообщении рассмотрены три фактора, влияющие на термоустойчивость ПУ: основность группировки $-\text{NH}-$, термодинамическая жесткость макрополиуретанов и стерические препятствия. Ниже приведены структурные звенья рассматриваемых ПУ, синтез, очистка и свойства которых даны в [1-8].