

УДК 541.64:539.199

**ПАРАМЕТРЫ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО
ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА ПОЛИПЕРЕКИСНОМ
ИНИЦИАТОРЕ*****В. П. Будтов, С. С. Иванчев, В. М. Беляев,
О. С. Романова, Г. А. Отрадина***

На основе детального анализа фракций гребнеобразного ПС методами седиментации, диффузии, вискозиметрии проведена оценка параметров разветвленности полимера. Полученные данные сопоставлены с результатами расчета параметров разветвленности на основе кинетики химической реакции.

В работе [1] была показана возможность получения гребнеобразных ПС с использованием полиперекисного инициатора (ППИ). Была изучена кинетика полимеризации и основные характеристики полученного полимера: гребнеобразная структура полученного полимера, распределение по молекулярным массам. В данной работе на основе детального анализа фракций такого ПС методами седиментации, диффузии, светорассеяния и вискозиметрии проведена оценка параметров разветвленности: числа веток, длины веток и т. д. Полученные данные сопоставлены с результатами расчета параметров разветвленности на основе кинетики химической реакции в такой системе. Кроме того, в работе решается ряд методических вопросов: впервые на основе анализа ММР проведено определение числа и длины ветвлений полимера без разрушения его основы или отрыва ветвлений.

Гребнеобразный ПС был получен полимеризацией стирола в присутствии ППИ [1]. Фракционирование проводили методом дробного осаждения в системе бензол — этиловый спирт при 20°. Полученную фракцию сушили до постоянного веса при 60° под вакуумом.

Седиментационные измерения проводили в толуоле при 25° на ультрацентрифуге 3170 (Венгрия). Угловая скорость ротора при седиментационных измерениях составляла 45 000 об/мин и подбиралась с таким расчетом, чтобы эффект гидростатического сжатия был минимальным. При измерениях использовали двухсекторную ячейку, что повышало надежность экстраполяции коэффициентов седиментации к бесконечному разбавлению. Средневесовой коэффициент седиментации S_0 рассчитывали из кривых распределения по коэффициентам седиментации, полученных для отдельных фракций по методу фиксированной координаты [2].

Характеристические вязкости $[\eta]$ растворов полимера измеряли в вискозиметре с подвешенным уровнем в толуоле при 25°; коэффициенты диффузии D_0 — на поляризационном диффузомере Цветкова. Молекулярные массы фракций определяли методом Арчибальда, а также рассчитывали по формуле Сведберга.

Результаты экспериментальных исследований фракций представлены в табл. 1. На рис. 1 представлены зависимости $S_0=f(M_{SD})$, $D=f(M_{SD})$, $[\eta]=f(M_{SD})$ для гребнеобразных ПС, а также зависимости $[\eta]=f(M)$ для линейного ПС в толуоле по литературным данным [3]. Наблюдаемые отклонения полученных нами зависимостей от соответствующих зависимостей для линейных ПС связаны с уменьшением средних размеров молекул гребнеобразных ПС при той же молекулярной массе.

В предыдущей работе [1] при сочетании методов седиментации и ГПХ были охарактеризованы образцы гребнеобразного ПС, полученного в раз-

личных условиях проведения процесса полимеризации. С помощью соответствующих номограмм были рассчитаны ММР и эффективные параметры длинноцепной разветвленности, косвенным образом связанные с числом m и длиной M_v ветвей в макромолекуле.

По полученным в этой работе распределениям по коэффициентам седиментации для ППИ и нефракционированного полимера и соответствующим калибровочным зависимостям $S_0=f(M)$ можно рассчитать ММР привитого ПС, а также ММР основы, на которую прививался стирол (рис. 2).

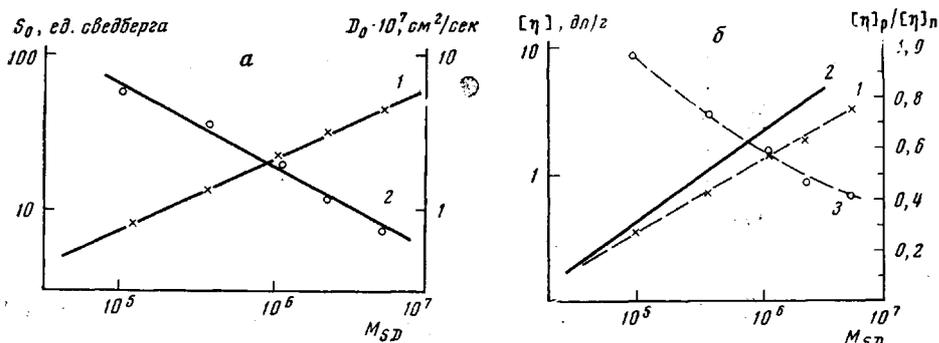


Рис. 1. а – зависимость S_0 (1) и D_0 (2) от $f(M_{SD})$ для гребнеобразного ПС в толуоле при 25°; б – зависимость $[\eta]=f(M_{SD})$ для гребнеобразного (1) и линейного ПС (2) в толуоле при 25° и зависимость $[\eta]_p/[\eta]_n$ от M_{SD} (3)

Используя метод графического фракционирования и данные по ММР ППИ и гребнеобразного ПС, можно определить увеличение массы в результате прививки при заданном значении массовой доли W^*

$$M_{пр} = M_0 + m M_v = M_0 (1 + \gamma m),$$

где $M_{пр}$, M_0 , M_v – молекулярные массы привитого полимера, основной цепи и привитой цепи, m – число ветвлений, $\gamma = M_v/M_0$ (табл. 2). Значения величин m и γ по степени усреднения носят приближенный характер.

Таблица 1

Гидродинамические и молекулярные характеристики фракций гребнеобразного ПС

$[\eta]_{25^\circ}$ в толуоле, дл/г	S_0 , ед. сведберга	$D_0 \cdot 10^7$, см ² /сек	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	
				по Арчи- бальду	светорассея- ние
3,60	—	0,7	—	—	—
3,57	50,0	0,7	55,6	—	—
2,96	—	—	—	—	—
2,30	33,3	1,2	22,0	—	22,0
1,65	—	—	—	—	—
1,46	25,0	1,9	10,4	10,2	10,0
1,10	—	—	—	—	—
0,91	—	—	—	—	—
0,73	16,7	3,5	3,8	4,5	—
0,55	—	—	—	—	—
0,35	8,3	6,3	1,0	1,1	—

Как было показано в [4], по отношению характеристических вязкостей гребнеобразного и линейного полимеров с той же молекулярной массой можно определить величину γm^2 . Используя номограмму, приведенную в [4], а также зависимость $[\eta]=f(M_{пр})$, мы определили γm^2 и, исходя из этих

* W – интегральная массовая доля.

данных, рассчитали величины m и M_v (табл. 2). Надо отметить, что такое прямое определение m и M_v по данным ММР удалось сделать впервые. Обычно эти параметры разветвленных макромолекул по данным ММР определяются после проведения химических реакций по обрыву ветвлений или разрушения основы [5] *.

Для высокомолекулярных фракций в образце с $M_0 > 10^5$ (общая доля этих фракций $\sim 50\%$) $m \approx 20-25$ и не зависит от $M_{пр}$. Эти данные совпада-

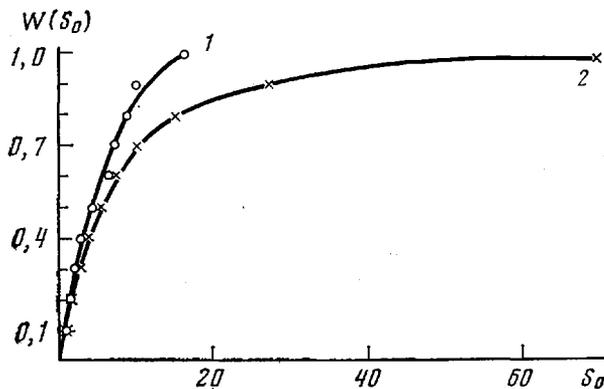


Рис. 2. Распределение по коэффициентам седиментации основной цепи (1) и привитого ПС (2)

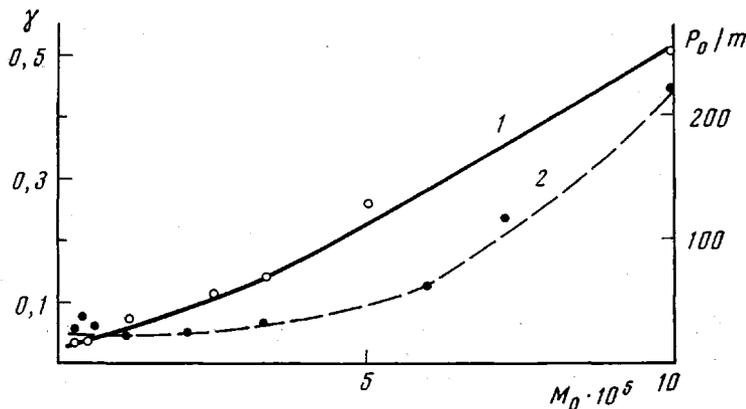


Рис. 3. Зависимость P_0/m (1) и $M_v/M_0 = \gamma$ (2) от M_0 для привитого ПС

ют с результатами качественной оценки параметров разветвленности [1] по данным седиментации и ГПХ. Более того, найденное для высокомолекулярных фракций число узлов ветвлений 20–25 близко к теоретически вычисленному. Действительно, содержание активного кислорода в используемом ППИ составляет $2,0 \pm 0,05$ вес. %, значение молекулярной массы ППИ, найденное в [1], равно $1,7 \cdot 10^5$. По этим величинам легко определить число перекисных групп n в макромолекуле

$$n = \frac{M}{16 \cdot 100} (\text{вес. \% } O_{\text{акт}}).$$

Учитывая, что эффективность иницирования ППИ $f_{\text{и}} = 0,15 \pm 0,05$ [1] и $m = n f_{\text{и}}$, m составляет 32. Таким образом, рассчитанное по химическим

* Определение параметров длинноцепной разветвленности макромолекул по молекулярным массам образца рассматривается в работах [4, 6].

данным число веток близко к экспериментально определенному. При данном способе полимеризации 50% полученного полимера состоит из линейных макромолекул. Поэтому тот факт, что 50% полученного ПС обладает числом веток, близким к теоретическому, свидетельствует о том, что, варьируя число активного кислорода в ППИ, можно направленно и достаточно точно получать полимер с заданным числом веток.

В работе [4] обращалось внимание на то, что выше 50%-ной конверсии скорость привитой полимеризации существенно уменьшается и завершается образование макромолекул с максимальной длиной и числом ветвлений. При этом отмечалось, что тем не менее образование разветвленных цепей продолжается, однако их разветвленность (число и длина ветвей) меньше,

Т а б л и ц а 2

Параметры разветвленности гребнеобразного ПС

w	$M_0 \cdot 10^{-4}$	$M_{пр} \cdot 10^{-4}$	γm	$[\eta]_p / [\eta]_л$	γm^2	m	γ	$M_B \cdot 10^4$
0,1	0,7	0,7	—	1	—	—	—	—
0,2	1,2	1,2	—	1	—	—	—	—
0,3	2,5	3,5	0,4	0,98	2,5	6,2	0,06	0,16
0,4	4,0	6,5	0,6	0,96	5,0	8,1	0,08	0,31
0,5	6,5	12,0	0,8	0,94	10,0	12,0	0,06	0,40
0,6	12,0	25,0	0,9	0,80	17,0	19,0	0,05	0,60
0,7	25,0	50,0	1,0	0,71	20,0	20,0	0,05	1,20
0,8	3,8	100,0	1,6	0,60	40,0	25,0	0,06	2,80
0,9	60,0	240,0	3,0	0,48	70,0	23,0	0,13	7,80
1,0	100,0	1000,0	9,0	0,40	180,0	20,0	0,45	45,00

чем у максимально разветвленных. Учитывая специфическое строение ППИ и основываясь на кинетических результатах, мы предполагали, что в процессе привитой полимеризации реакции обрыва должны быть затруднены уже с самого начала. Это должно вызвать превышение молекулярной массы по сравнению с расчетной. Действительно, рассчитанная на основании общего уравнения степени полимеризации для радикальной полимеризации $M_n = 40\ 000$; экспериментально определенная — 86 000. В то же время молекулярная масса линейного ПС (интегральная весовая доля < 50%), $M \leq 10^5 \approx 3 \cdot 10^4$, что близко к расчетной.

На рис. 3 приведены зависимости P_0/m и $M_n/M_0 = \gamma$ от M_0 для изученного полимера (P — степень полимеризации). Наблюдается четкая тенденция убывания относительного числа ветвлений на молекулу, что свидетельствует об увеличении расстояний по хребту между ветвлениями от 25 до 250 мономерных звеньев между ветвлениями. Симбатно с увеличением расстояний между ветками увеличивается и величина γ , т. е. при большем расстоянии между ветвлениями образуются и более длинные ветви.

Наличие фракций мало разветвленных макромолекул одновременно с более короткими ветвлениями также не противоречит кинетическим данным. Растущие радикалы вследствие специфического строения ППИ жестко связаны с макромолекулой, в связи с этим будет происходить их локализация в микрообъемах, где может возникать дефицит мономера. С другой стороны, в этих условиях, когда уже имеется достаточное количество участков с повышенной микровязкостью, проявляется эффект клетки, вследствие которого часть перекисных групп рекомбинирует, константа разложения перекисных групп уменьшается и образуются менее разветвленные макромолекулы. Вследствие этого такие макромолекулы имеют более короткие ветвления.

Проведенный анализ результатов по получению гребнеобразного привитого ПС показывает, что предлагаемый ППИ позволяет создавать привитые

полимеры с количеством ветвлений, близким к заданному. С этой целью реакцию привитой полимеризации следует осуществлять только до 40–60%-ной степени превращения. При этом сильно разветвленные структуры с заданным числом веток составляют 50% получаемого полимера в соответствии с характером полимеризации.

Варьировать длину боковых ветвлений можно только относительно, меняя концентрацию ППИ в реакционной смеси. Получить ветвления с заданной молекулярной массой не удастся, поскольку из-за специфического строения ППИ реакции обрыва затруднены с самого начала.

В заключение авторы выражают благодарность Н. М. Домаревой за измерение M_w методом светорассеяния и обсуждение результатов работы.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Иванчев, В. П. Будтов, О. Н. Романцова, В. М. Беллев, О. С. Романова, Н. Г. Подосенова, Г. А. Отрадина, Высокомолек. соед., *A13*, 1005, 1976.
 2. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беллев, Высокомолек. соед., *A13*, 2626, 1971.
 3. N. Bianchi, V. Magiasco, J. Polymer Sci., *41*, 177, 1959.
 4. Н. М. Домарева, З. А. Смирнова, В. П. Будтов, А. Ф. Докукина, Г. А. Отрадина, Б. Д. Питеркин, Л. Л. Сульженко, Пласт. массы, 1975, № 2, 31.
 5. В. М. Беллев, В. П. Будтов, Н. В. Даниэль, С. Я. Френкель, Сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1976.
 6. Н. М. Домарева, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., *B13*, 505, 1971; В. П. Будтов, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., *B15*, 8, 1973.
-