

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1976

УДК 541.64:547.298

## РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ 4,4'-АЗО-БИС-4-ЦИАНОВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

*В. П. Картавых, Е. Н. Баранцевич, С. С. Иванчев*

Изучена модельная реакция макрорадикала ПС с 1,5,9-транс-, транс-, цис-циклогодекатриеном (модель полибутадиеновой цепи) и с продуктом рекомбинации радикалов инициатора (модель концевой группы полимера). Полученные результаты применительно к полимеризации 1,3-бутадиена под влиянием 4,4'-азо-бис-4-циановалериановой кислоты позволяют сделать вывод о незначительной роли реакций передачи цепи на полимер, инициатор и его фрагменты в полимере, что должно приводить к строгой бифункциональности полимера по концевым группам.

Для низкомолекулярных полимеров с концевыми реакционными группами функциональность (среднее число реакционноспособных групп на макромолекулу) является одной из важных характеристик полимера. Поскольку вулканизация таких полимеров проводится по соответствующим реакционным группам, то функциональность преполимера, в указанном выше смысле, во многом определяет структуру сетки вулканизата и таким образом влияет на его физико-механические свойства.

Функциональность полимера, полученного методом радикальной полимеризации, определяется двумя моментами: 1) способом обрыва цепи — рекомбинацией или диспропорционированием; 2) реакциями передачи цепи.

В настоящее время считается установленным, что при полимеризации диеновых углеводородов и стирола обрыв макромолекул практически количественно происходит через рекомбинацию [1]. Что касается реакций передачи цепи, то их влияние на функциональность изучено значительно меньше. Хайес [2] определил константу передачи цепи на полимер  $C_p = -1,1 \cdot 10^{-3}$  ( $50^\circ$ ), исследуя привитую сополимеризацию бутадиена в эмульсионной системе. Реакции передачи цепи на полибутадиен или его модели, например 1,5-гексадиен, в эмульсионной системе изучали и другие исследователи [3, 4].

В данной статье рассматриваются результаты исследований реакций передачи цепи на полимер, инициатор и его фрагменты в полимере при радикальной полимеризации в присутствии карбоксилсодержащего инициатора — 4,4'-азо-бис-4-циановалериановой кислоты (ЦВК). Что касается передачи на растворитель — ацетон, то такие сведения имеются в литературе [5].

Стирол с содержанием основного вещества не менее 99%, свежеперегнанный, т. кип. 143,5–144°. Ацетон — ч.д.а. дополнительно не очищали. ЦВК и продукт ее распада (рекомбинат) были получены в соответствии с [6]. Температуры плавления обоих продуктов соответствовали литературным значениям. Элементный состав был близок к расчетному. 1,5,9-Транс-, транс-, цис-циклогодекатриен (ЦДТ), чистый газохроматографический, был получен тримеризацией бутадиена в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и  $\text{TiCl}_4$  [7], т. кип. 93–94°/9 тор.

Заполнение ампул проводили в вакуумной установке при  $10^{-4}$  тор в условиях, исключающих попадание кислорода в систему, по обычно принятой методике.

Среднечисленную степень полимеризации стирола определяли из зависимости [8]

$$\bar{P}_n = 1710[\eta]^{1.37} \quad (1)$$

$\bar{P}_n$ , вычисленные по формуле (1) и из содержания COOH-групп в полимере в расчете на бифункциональность, совпадали в пределах 10%. Расхождение между  $\bar{P}_n$ , полученными из формулы (1) и определенными из зависимости, связывающей среднечисленную и средневязкостную степень полимеризации для случая рекомбинационного обрыва:  $\bar{P}_n = \frac{1}{1.5} \cdot \bar{P}_v$  [9], не превышает 5–6%.

Полимер выделяли из концентрированного ацетонового раствора охлажденным метанолом и затем 2 раза переосаждали охлажденным метанолом из бензола.

В классе низкомолекулярных полимеров с концевыми функциональными группами понятие разветвленности обычно отождествляется с полифункциональностью полимера, так как в разветвленных молекулах количество функциональных групп, как правило, выше двух. Это обстоятельство, как указывалось выше, проявляется в дальнейшем в свойствах вулканизата, и поэтому интерес к этим вопросам.

В настоящей работе ставилась задача определения влияния реакций передачи цепи на функциональность полимеров. По чисто практическим соображениям в качестве мономера был выбран стирол, так как в этом случае можно было проводить реакцию в стеклянных ампулах в широком интервале температур; степень полимеризации легко определяли из характеристической вязкости. Известно, что ПС-радикал (бензильный) весьма близок по своей активности полибутидановому (аллильному) радикалу [10]. Поэтому результаты исследований реакций передачи цепи, полученные при использовании в качестве мономера стирола, можно перенести на случай полимеризации диеновых мономеров, не допуская при этом больших погрешностей. Однако в качестве объекта передачи цепи на полимер ПС и полибутидан могут отличаться друг от друга. Поэтому чтобы исследовать передачу цепи на полимер, мы в качестве модели полибутидановой цепи использовали ЦДТ, являющийся индивидуальным соединением и представляющий собой циклический тример бутадиена. Так же как и полибутидан, полученный радикальной полимеризацией, ЦДТ имеет преимущественно транс-звенья, но в отличие от полимера не имеет 1,2-звеньев, которые в полимере содержатся в количестве 15–20 %.

Константа передачи цепи на любой субстрат А (в нашем случае ЦДТ) —  $C_A$  может быть найдена из зависимости, имеющей вид формулы Майо, и определяется как тангенс угла наклона в координатах  $1/\bar{P}_n - [A]/[M]$ . Найденная из рис. 1, а константа передачи имела значение  $2.59 \cdot 10^{-3}$  или в перерасчете на мономерное звено соответствующее значение  $C_p = 0.86 \cdot 10^{-3}$ .

По такой же методике изучалась передача цепи на продукт рекомбинации радикалов инициатора  $(HOOCCH_2CH_2C\overset{\text{CH}_3}{|}CN)_2$ , являющийся хо-

рошей моделью концевого участка полимерной цепи. Как следует из рис. 1, б, константа передачи на этот продукт при  $70^\circ$  имеет весьма малое значение ( $3 \cdot 10^{-4}$ ), и вследствие низкой концентрации таких групп в реальной системе эта реакция передачи существенной роли не играет. Значительное повышение температуры ( $124^\circ$ ) увеличивает константу передачи до  $1.37 \cdot 10^{-2}$ . Передача на инициатор I оценивалась из зависимости  $1/\bar{P}_n - [I]^{1/2}$ .

Как видно из рис. 2, где вместо  $1/\bar{P}_n$  использовалась пропорциональная ей величина  $1/[\eta]$ , при  $70^\circ$  зависимость носит прямолинейный характер, а при  $124^\circ$  – наблюдается отклонение от прямолинейности. Последнее об-

ствительство свидетельствует о наличии передачи на инициатор при высоких температурах.

Изучение реакций передачи цепи при высоких температурах дало возможность убедиться в чувствительности используемой методики, так как при 70° эффект реакции передачи цепи незначителен. Выбор температурного интервала для определения констант передачи обусловлен условиями

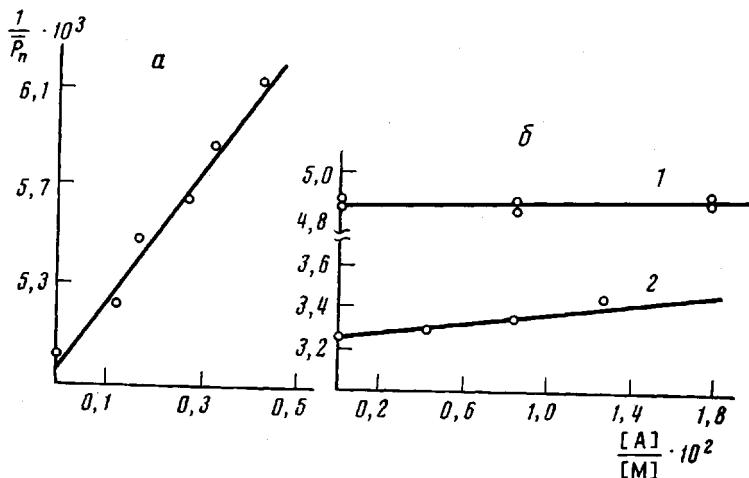


Рис. 1

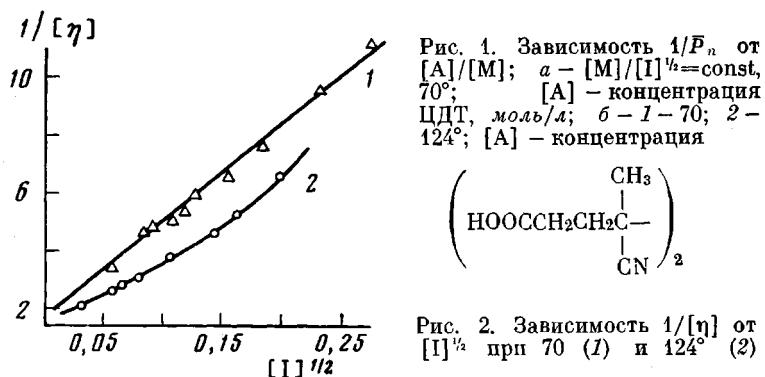


Рис. 2

синтеза низкомолекулярных полибутадиенов с концевыми карбоксильными группами (75–130°) [11].

На основе полученной константы передачи цепи на полимер представляется возможным оценить долю разветвленных (полифункциональных) цепей в полибутадиене при разных конверсиях мономера. Для этого можно воспользоваться формулой, выведенной Флори и Штокмайером [1], связывающей плотность разветвления  $\rho$  с  $C_p$  и конверсией мономера  $\alpha$

$$\rho = -C_p \left( \frac{2,3 \lg(1-\alpha)}{\alpha} + 1 \right) \quad (2)$$

Таким образом, результаты исследования указанных модельных реакций свидетельствуют о том, что основной реакцией, приводящей к образованию разветвленных полифункциональных молекул, является передача цепи на полимер. При проведении полимеризации при 70° эта реакция практически является единственной, при температурах выше 100° – приобретают значение реакции передачи цепи на инициатор, а также его фрагменты в полимере. Как следует из таблицы, полибутадиен с концевы-

ми карбоксильными группами, полученный при 70°, должен иметь функциональность, близкую к двум, причем примеси моно- и трифункциональных макромолекул не должны превышать 3–5%.

Этот вывод хорошо подтверждается тщательно проведенными исследованиями по фракционированию этого полимера и определению его функциональности по методу гель-точки [12].

**Расчетная разветвленность полибутидена ( $\bar{P}_n = 50$ ,  
инициатор ЦВК, 70°)**

| α, % | $\rho \cdot 10^3$ на 1 мономерное звено | Количество на 1 разветвление |              | Разветвленные молекулы, мол. % |
|------|---|------------------------------|--------------|--------------------------------|
|      |   | мономерных звеньев           | макромолекул |                                |
| 30   | 0,17                                    | 5900                         | 118          | 0,85                           |
| 40   | 0,24                                    | 4160                         | 83           | 1,20                           |
| 50   | 0,33                                    | 3020                         | 60           | 1,65                           |
| 60   | 0,46                                    | 2070                         | 41           | 2,4                            |

Исследуя большое количество образцов полибутиденов, полученных в аналогичных условиях, авторы работы [12] пришли к выводу о строгой бифункциональности этих полимеров.

В связи с этим не понятны результаты, полученные Ридом [13], который изучал функциональность полибутиденов подобного типа. По его данным при изменении концентраций мономера, инициатора и продолжительности полимеризации средняя функциональность меняется в пределах от 1,62 до 2,63, не обнаруживая при этом какой-либо закономерности. Это тем более удивительно, что речь идет о функциональности не отдельных фракций, а о средней функциональности всего полимера. Проведенные нами исследования реакций передачи цепи свидетельствуют о том, что роль этих реакций при проведении полимеризации в присутствии азонитрильных инициаторов незначительна, и, следовательно, не существует причин получения полимеров с широкой дисперсией по функциональности. В этом заключается основное отличие азонитрильных инициаторов от инициаторов перекисного типа, для которых характерна реакция передачи цепи на полимер первичными радикалами, приводящая к получению макромолекул различной функциональности [14, 15].

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
23 VII 1975

**ЛИТЕРАТУРА**

1. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953; Химические реакции полимеров, т. 1, «Мир», 1973, стр. 275.
2. R. A. Hayes, J. Polymer Sci., 13, 583, 1954.
3. M. Morton, P. Salatiello, J. Polymer Sci., 6, 225, 1954.
4. J. Drysdall, C. Marvel, J. Polymer Sci., 13, 513, 1954.
5. J. N. Sen, U. Nandi, S. R. Patit, J. Indian Chem. Soc., 40, 729, 1963.
6. R. M. Haines, W. Waters, J. Chem. Soc., 1955, 4256.
7. G. Wilke, Герм. пат. 1050333, 1959; Chem. Abstrs, 55, 4393d, 1961.
8. F. Mayo, R. Gregg, M. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1961, 1951.
9. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.
10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 204.
11. Герм. пат. 1259575, 1965; Пат. США 3235589, 1961.
12. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A14, 2291, 1972.
13. S. F. Reed, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2147, 1971.
14. Е. Н. Баранцевич, В. П. Карташов, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Докл. АН СССР, 225, 101, 1975.
15. Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., A9, 692, 1967.