

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1976

УДК 541.64 : 547.538 : 532.77

### СИНТЕЗ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИСТИРОЛА И СВОЙСТВА ЕГО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

*С. С. Иванчев, В. П. Будтов, О. Н. Романцова,  
В. М. Беляев, О. С. Романова, Н. Г. Подосенова,  
Г. А. Отрадина*

Изучена радикальная привитая полимеризация стирола на сополимер стирола и 1-метакрилонил-1-трет.бутилпероксизетана, содержащий в боковых цепях перекисные группы. Выявлены кинетические особенности процесса. Исследованы растворы полимеров методами диффузии, седиментации, вискозиметрии и ГПХ. Результаты исследований указывают на образование привитых гребнеобразных полимеров. Показано, что концентрация перекисных групп в основе и глубина превращения существенным образом влияют на разветвленность макромолекул. Наиболее разветвленные структуры образуются на средних глубинах превращения (40–60%).

В отличие от гомополимеров и статистических сополимеров свойства привитых сополимеров определяются не только их химическим строением, но и расположением сегментов в цепи. Важное значение приобретают такие параметры, как количество, длина, расположение привитых цепей, меж- и внутрицепные эффекты, термодинамическая несовместимость составляющих полимерных цепей, ММР. Только одновременный учет этих эффектов позволяет проводить анализ взаимосвязи строения привитых сополимеров с их свойствами.

Не менее важным является вопрос о возможности синтеза привитых сополимеров заданной структуры. Наиболее существенные результаты в этом направлении достигнуты при использовании ионной сополимеризации [1, 2]. Попытки получить такие полимеры при радикальной полимеризации описаны в работах [3, 4]. Однако в этих работах отсутствуют количественные данные по реакции сополимеризации и прививки и не изучены молекулярные характеристики образующихся сополимеров.

В данной работе описано получение гребнеобразных ПС привитой радикальной полимеризацией стирола на полимерный инициатор с боковыми перекисными группами (ППИ), получаемый при сополимеризации стирола с 1-метакрилоил-1-трет.бутилпероксизетаном [5].

Поскольку концентрация звеньев 1-метакрилоил-1-трет.бутилпероксизетана в ППИ мала (см. ниже) и концентрация ППИ в реакционной смеси составляет всего  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  моль/л, мы пренебрегаем наличием малочисленных осколков звеньев 1-метакрилоил-1-трет.бутилпероксизетана в привитом полимере и считаем, что состав его приближается к гомо-ПС. Мы предполагаем, что с помощью такого инициатора в процессах привитой полимеризации можно будет регулировать число боковых ветвлений, меняя количество перекисных групп, и генерировать ветвления различной длины, изменяя концентрацию ППИ.

В работе приведены первые результаты кинетических исследований привитой полимеризации стирола и некоторые молекулярные параметры полимеров, полученные при исследовании их растворов методами седиментации, диффузии, вискозиметрии и ГПХ.

Стирол, промытый от ингибитора и высушенный над хлористым кальцием, перегоняли  $44\text{--}45^\circ/20$  тор и использовали в реакцию с  $n_D^{20}$  1,5470.

ППИ, представляющий собой статистический сополимер стирола и 1-метакрилоил-1-трет. бутилпероксиэтина, синтезировали сополимеризацией в массе в присутствии ДАК (0,3 вес.% от мономерной смеси) при  $70^\circ$ . Очистку ППИ от непрореагировавших мономеров осуществляли трехкратным переосаждением бензольных растворов этиловым спиртом. О составе ППИ судили по содержанию активного кислорода и данным ИК-спектроскопии [6]. В реакциях привитой сополимеризации использовали ППИ, содержащий 15,0 мол.% перекисных звеньев. Изучение термической устойчивости ППИ, проведенное в растворе хлорбензола иодометрическим способом при  $100\text{--}120^\circ$ , показало, что энергия активации реакции распада перекисных групп равна 29,6 ккал/моль, константа распада при  $100^\circ$   $1,5 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ , период полураспада  $\tau_p = 12,5$  час., эффективность инициирования  $f_i = 0,15 \pm 0,05$ .

Привитую сополимеризацию стирола осуществляли в массе в атмосфере аргона с использованием ППИ в количестве 0,074; 0,360; 0,942 моль/л. О кинетике процесса судили по выходу брутто-полимера, определяемому гравиметрическим способом. Брутто-полимер растворяли в бензоле и выделяли осаждением бензольных растворов полимера в этиловый спирт. С целью уменьшения доли линейного, сравнительно низкомолекулярного ПС, образующегося в процессе реакции, брутто-полимер растворяли при  $35^\circ$  в циклогексане, медленно охлаждали до  $20^\circ$  для выделения фракции, обогащенной содержанием разветвленного полимера.

Характеристические вязкости  $[\eta]$  образцов ПС определяли в вискозиметре Уббелоде в бензоле при  $25^\circ$ . Распределения по коэффициентам седиментации  $S$  определяли на ультрацентрифуге 3170 фирмы МОМ. Расчет распределений по  $S$  проводили по методу фиксированной координаты [7]. Коэффициенты диффузии измеряли с помощью интерференционного диффузометра Цветкова при  $25^\circ$  [8]. Гель-хроматографический анализ полимеров проводили на гель-хроматографе ХЖ 1302. Для обработки данных использовали программу для ЭВМ [9]. Точность определения  $[\eta]$ , коэффициентов седиментации  $S$  и диффузии  $D$  и измерений ГПХ – 10%.

**Кинетические исследования.** На рис. 1 представлены кривые зависимости накопления ПС от времени. Видно, что образование полимера происходит неравномерно в процессе привитой полимеризации. Сравнительно высокие скорости наблюдаются до глубины превращения  $x$  40–60% в зависимости от концентрации ППИ. Далее скорости накопления резко снижаются. Следует отметить, что на первом участке скорости превышают величины, рассчитанные на основании данных по термической устойчивости и  $f_i$  ППИ (табл. 1). Порядок реакции по инициатору, рассчитанный по логарифмической зависимости скорости от концентрации ППИ, составляет 0,6.

Эти отклонения от общих закономерностей радикальной полимеризации, по-видимому, являются следствием особенностей протекания элементарных реакций в таких системах. В связи с тем, что в данном конкретном случае инициирующая группа жестко связана с макроцепью ППИ (реакции роста осуществляются непосредственно на макроцепях), реакции обрыва затруднены.

Уменьшение скорости полимеризации при глубинах превращения выше 40–60%, по-видимому, обусловлено тоже специфичностью структуры полимера. Время, при котором наблюдается снижение скорости, составляет 2–6 час. с момента начала реакции (рис. 1), исключает вероятность уменьшения скорости за счет исчерпания или расходования перекисных групп, так как  $\tau_p$  ППИ в этих условиях составляет 12,5 час. Наличие перекисных групп в брутто-полимере, выделенном при 45%-ной конверсии (табл. 1), также исключает это предположение. Вероятно, по достижении 40–60% конверсии, когда макромолекул с боковыми ветвлениями становится много, в реакционной смеси образуются микрозоны с повышенной микровязкостью. Последняя может вызывать уменьшение скорости двояким образом. С одной стороны, в условиях повышенной микровязкости может иметь место «эффект клетки», в результате которого снижается константа разложения инициатора, с другой – локализация растущих радикалов, жестко связанных с разветвленной макромолекулой, может привести к уменьшению локальной концентрации мономера в этих зонах и тем самым к уменьшению общей скорости реакции. Тот факт, что основное количество перекис-

ных групп приходится на долю высокомолекулярной, т. е. наиболее разветвленной части полимера, выделенного при 45%-ной конверсии (табл. 1), согласуется с этими представлениями.

Исследования коэффициентов седиментации полимеров дополняют кинетические результаты. На рис. 2 приведены дифференциальные кривые распределений по  $S$  брутто-полимеров и ППИ. По этим кривым определены такие характерные точки распределений, как  $S_{\max}$  — значение  $S$  в максимуме распределения по  $S$ , и  $S_{\text{пред}}$  — значение  $S$  при 98% интегрального рас-

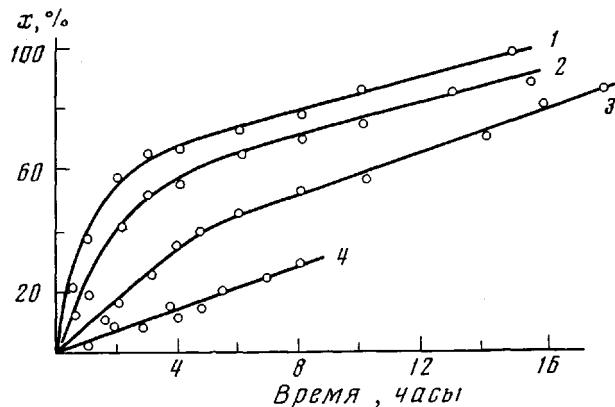


Рис. 1. Кривые накопления реакции привитой полимеризации стирола в массе при 100° в присутствии ППИ: 1 – 0,942; 2 – 0,360; 3 – 0,074; 4 – 0 моль/л

пределения по  $S^*$ . Как увеличение  $S_{\max}$  брутто-полимеров по сравнению с ППИ в 3–5 раз, так и изменение распределения по  $S$  доказывает образование привитого сополимера. Различие в величинах  $S_{\max}$  брутто-полимеров, полученных при разных концентрациях ППИ (рис. 2, табл. 2), свидетельствуют об образовании ПС с разной длиной боковых ветвей.

На рис. 3 представлены изменения  $S_{\max}$  и  $S_{\text{пред}}$  с конверсией  $x$ , определенные для ПС-2. Видно, что характер изменения этих величин в процессе полимеризации различен. Величина  $S_{\text{пред}}$  быстро растет до  $x=50\%$  и далее практически не меняется, в то время как  $S_{\max}$  монотонно увеличивается в ходе всего процесса. Это означает, что образование макромолекул с максимальной длиной и числом боковых ветвей происходит только до 50%-ной конверсии. В дальнейшем осуществляется увеличение общего количества разветвленных макромолекул. Иными словами, при  $x=50\%$  процесс протекает в участках с наименее разветвленными структурами. Это хорошо согласуется с ранее высказанными соображениями об особенностях процесса при высоких  $x$ . Совпадение перелома на кривых  $S_{\text{пред}}=f(x)$  (рис. 3, кривая 1) и  $x(t)$  (рис. 1, кривая 2) иллюстрирует хорошее соответствие результатов исследований коэффициентов седиментации с кинетическими.

**Свойства разбавленных растворов гребнеобразных привитых ПС с разной длиной боковых ветвей.** В табл. 2 и 3 приведены значения средневесового коэффициента седиментации  $S_w$ , коэффициентов диффузии  $D$ , по которым может быть рассчитан  $M_{sp}$ , а также  $\bar{M}_w^*$  и  $\bar{M}_w^*/\bar{M}_n$ , полученные по данным ГПХ и рассчитанные с использованием калибровочных кривых для линейного ПС. Для разветвленных полимеров значения  $\bar{M}_w^*$  и  $\bar{M}_w^*/\bar{M}_n$  являются заниженными по отношению к истинным. Несмотря на это, они свидетельствуют о большой полидисперсности образцов ПС по массе.

\*  $S_{\max}$  позволяет оценивать наиболее вероятную разветвленность макромолекул, в то время как  $S_{\text{пред}}$  характеризует максимальную степень разветвленности макромолекул (максимальную длину или число боковых ветвей) и максимальную молекулярную массу.

Таблица 1

Скорость привитой полимеризации стирола в массе при 100°  
в присутствии различных количеств ППИ и характеристики брутто-полимеров,  
выделенных при 45%-ной степени превращения

Брутто-полимер	[ППИ], моль/л	[ПГ]*	Значения $w \cdot 10^4$ , моль/л·сек		Брутто-поли-мер		Растворимая при 20° в циклогексане часть			Нерастворимая при 20° в циклогексане часть		
			расчетные	истинные	[ $\eta$ ], д.л./г	перекисные звенья, вес. %	доли (%) брутто-по- лимера	[ $\eta$ ], д.л./г	перекисные звенья, вес. %	доли (%) брутто-по- лимера	[ $\eta$ ], д.л./г	перекисные группы, вес. %
ПС-1	0,074	$\frac{0,152}{36,84}$	0,72	193	2,42	0,097	4,0	0,55	Следы	96,0	2,85	0,1
ПС-2	0,360	$\frac{0,742}{3,33}$	1,57	486	2,15	0,48	16,6	0,76	»	83,4	2,3	0,53
ПС-3	0,942	$\frac{1,833}{8,72}$	8,1	919	1,3	1,16	33,6	0,75	0,8	66,4	1,1	1,27

\* Концентрация перекисных групп; в числителе [ПГ], вес.%, в знаменателе [ПГ]- $\cdot 10^2$  моль/л.

Таблица 2

Некоторые молекулярные параметры ППИ и брутто-полимеров ПС-1  
ПС-2 и ПС, выделенные при 45%-ной глубине превращения

Полимер	$M_p^* \cdot 10^{-5}$	[ $\eta$ ], д.л./г	$S_{\max}$	$S_{\text{пред}}$	$S_w$	$D \cdot 10^{-7}$ , см <sup>2</sup> /сек	$\bar{M}_{SD} \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w^* \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_n^* / \bar{M}_w^*$	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_z \cdot 10^{-5}$
			ед. свеберга									
ППИ	—	0,5	5	16	4,8	3,95	1,7	—	—	—	—	—
ПС-1	3,8	2,42	11	80	15,0	4,7	4,4	9,9	6,5	1	13,3	43,0
ПС-2	1,6	2,15	7	50	14,4	2,6	7,7	7,3	6,0	1	11,7	30,5
ПС-3	0,3	1,3	6	50	14,0	1,7	11,4	18,0	6,0	1	12,5	35,0

\* Молекулярная масса, рассчитанная по кинетическим данным для линейного ПС.

Истинная полидисперсность  $\bar{M}_w / \bar{M}_n > 10$ . Изменения  $M_{SD}$  образцов ПС-1, ПС-2 и ПС-3 по сравнению с  $M_{SD}$  ППИ не очень значительны. Это указывает, с одной стороны, на неполное использование перекисных групп в цепи, с другой — на наличие большой доли линейных полимерных цепей, что хорошо согласуется с данными кинетических исследований.

Определенные по калибровке для линейного ПС  $\bar{M}_w$  низкомолекулярных фракций ПС (табл. 1) оказались равными  $(2,2-3,5) \cdot 10^5$ . Эти значения молекулярных весов близки к молекулярной массе ППИ, а также полученному термоинициированием при 100° ПС.

Несмотря на возможную потерю высокомолекулярных фракций (гель-фракции) при разделении полимеров на две части в циклогексане, произошло увеличение  $M_{SD}$  высокомолекулярной части образцов. Характеристики высокомолекулярных фракций образцов ПС (ПС-1-Н; ПС-2-Н и ПС-3-Н) изменились соответственно процентному содержанию выделенных низкомолекулярных фракций (табл. 1-3); для ПС-3-Н они изменились наиболее сильно:  $M_{SD}$  увеличилась в 1,6 раза. При этом тенденция к увеличению  $M_{SD}$  с ростом концентрации ППИ осталась.

В этой же таблице приведены данные для высокомолекулярного образца ПС, полученного при концентрации ППИ 0,36 моль/л при различных  $x$ .

Изменения  $M_{SD}$  конверсии подтверждают выводы, сделанные на основании кинетических кривых и кривых изменения  $S_{\text{пред}}$  и  $S_{\text{макс}}$  с  $x$ . Изменения  $M_{SD}$  при конверсиях выше 45% прекращаются.

Применение методики, сочетающей два фракционирующих параметра — коэффициент седиментации  $S$  и элюационный объем  $V$  [10], позволяет получить более полную информацию о ММР и структуре разветвленных цепей. Отклонение зависимости  $S=f(V)$  от прямой позволяет определить ве-

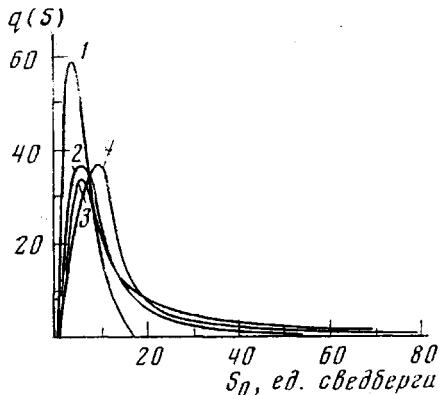


Рис. 2

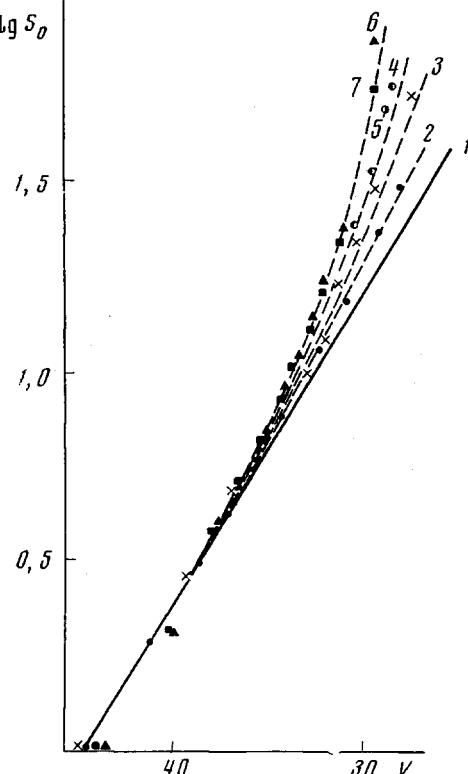


Рис. 4

Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по коэффициентам седиментации брутто-полимеров: 1 — ППИ; 2 — ПС-1; 3 — ПС-2; 4 — ПС-3

Рис. 3. Зависимость  $S_{\text{пред}}$  (1) и  $S_{\text{макс}}$  (2) ПС-2 от конверсии

Рис. 4. Номограммы  $S-V$  для привитых полимеров:

1 — ППИ; 2—4 — ПС-2-Н; 5 — ПС-3; 6 — ПС-4; 7 — ПС-2 со степенью превращения 17 (2), 45 (3, 5—7) и 98% (4)

личину  $B_{sv}$ , равную для гребнеобразных полимеров отношению квадратов радиусов инерции разветвленного и линейного образца и обратно пропорциональную числу ветвей в цепи. По номограмме можно определить истинную молекулярную массу [10].

На рис. 4 приведены номограммы  $S-V$ . В области малых молекулярных масс (до 0,4 вес. долей) исследованные образцы практически линейны. При  $x=17\%$  для образца ПС-2-Н наблюдаются малые отклонения от зависимости  $S-V$  для линейного полимера. С ростом  $x$  (45, 98%) в образце ПС-2-Н отклонения от прямолинейной зависимости увеличиваются.

Наиболее существенные отклонения наблюдаются для брутто-полимеров ПС-1 и ПС-2. Обращает на себя внимание факт совпадения кривых  $S-V$  для этих образцов. Это означает, что, несмотря на разные концентра-

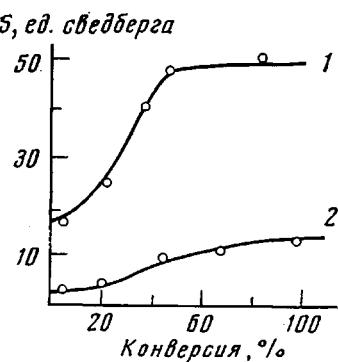


Рис. 3

ции ППИ, ПС-1 и ПС-2 одинаковы по структуре. Параметры длинноцепной разветвленности  $B_{sv}$  и их зависимости от молекулярной массы одинаковы, хотя образцы различаются по ММР (рис. 5, кривые 6, 7). Для ПС-3 зависимость  $S-V$  отличается от таковой для ПС-1 и ПС-2. Кривые ММР образцов ПС-1, ПС-2 и ПС-3 (брутто-полимеров) совпадают за исключением высокомолекулярной части. Некоторые моменты ММР ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ )

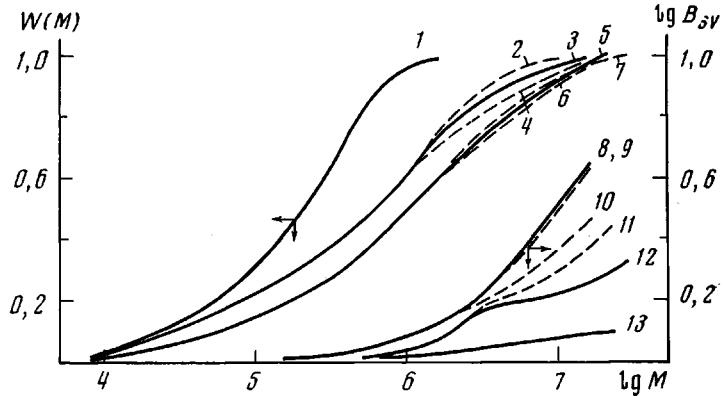


Рис. 5. Интегральные кривые распределения по  $M$  (1-7) и зависимость  $B_{sv}$  от  $M$  (8-13) для ППИ и привитых полимеров:  
1 — ППИ; 2, 8 — ПС-2; 3, 9 — ПС-1; 4, 5, 7, 11—13 — ПС-2Н; 6, 10 — ПС-3 со степенью превращения 45 (2, 3, 6—10, 12), 17 (4, 13) и 98% (5, 11)

приведены в табл. 2. Высокомолекулярные фракции полимеров обладают подобными ММР; некоторые их характеристики приведены в табл. 3. Так же как раньше, рост  $\bar{M}_n$  наблюдается лишь до 45%-ной степени превращения. Более высокие моменты ( $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ ) меньше зависят от  $x$ . Это еще раз подтверждает, что наиболее высокомолекулярные (сильно разветвленные) макромолекулы образуются на первой стадии процесса полимеризации; впоследствии их рост тормозится.

Для высокомолекулярных фракций величины  $B_{sv}$  меньше, чем у брутто-полимеров, что, по-видимому, является следствием обработки этих образцов (осаждение, промывка, фильтрация). В то же время наблюдается отчетливое влияние конверсии на вид и величину зависимости  $\lg B_{sv} = f(M)$ .

Интересно отметить, что при молекулярной массе, меньшей  $3 \cdot 10^5$ , фактически не наблюдается образования разветвленных макромолекул ( $B_{sv} = -1$ ). Стрелками на рис. 5 указано среднее значение молекулярной массы ППИ. Это означает, что наблюдаемая разветвленность действительно связ-

### Таблица 3

Некоторые молекулярные параметры высокомолекулярных фракций образцов гребнеобразных ПС, выделенных при разных степенях превращения

Полимер	Конверсия, %	$[\eta]$ , дж/с	$S_w, c\partial/\text{сек-брзда}$	$D \cdot 10^{-7}, \text{см}^2/\text{сек}$	$\bar{M}_{SD} \cdot 10^{-5}$	$M_n^* \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w^* / \bar{M}_n$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$M_w^* \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
ПС-1-Н	45	2,85	13,3	4,2	4,5	18	7	-	-	-	-
ПС-2-Н	17	0,8	7,5	2,7	3,8	8	10	0,9	17,7	57	19,5
ПС-2-Н	45	2,3	16,7	2,0	9,1	19	8	1,9	22	67	11,9
ПС-2-Н	98	-	16,5	2,2	10,0	17	10	1,9	23,9	65	12,5
ПС-3-Н	45	1,1	16,5	1,25	18,4						

зана с образованием веток на ППИ. Более детальная характеристика об разцов и фракций будет дана позднее.

Таким образом, одновременное исследование кинетики процесса и молекулярных параметров позволяет выявить специфические особенности реакции привитой полимеризации. Оказывается, что в отличие от обычной радикальной полимеризации, образование наиболее разветвленных структур происходит только на ранних и средних степенях превращения; в дальнейшем их рост тормозится.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
5 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Eschwey, M. Z. Hallensleben, W. Burchard, Makromolek. Chem., 173, 235, 1973.
2. K. Gerke, G. Popov, J. Ulbricht, Plaste und Kautschuk, 21, 19, 1974.
3. Т. И. Юрженко, А. И. Кожарский, А. С. Чуйко, Р. И. Биязло, А. А. Киричек, Успехи органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», 1969, стр. 477.
4. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, А. И. Кожарский, Н. Н. Кукарин, Высокомолек. соед., A11, 789, 1969.
5. С. С. Иванчев, О. Н. Романцова, О. С. Романова, Высокомолек. соед., A17, 2401, 1975.
6. H. Raley, F. Fust, W. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1336, 1948.
7. М. П. Платонов, В. М. Беляев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 1913, 1973.
8. В. Н. Цеетков, Ж. эксперим. и теорет. физ., 21, 701, 1952.
9. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Ю. М. Джалиашвили, Э. Г. Зотиков, Е. Н. Кислов, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.
10. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, В. М. Беляев, Л. Л. Сульженко, Пласт. массы, 1975, № 2, 36.