

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 10

УДК 541.64:539.2:547(538.141+315.2)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА
И СТИРОЛА, ПОЛУЧЕННЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
РАЗЛИЧНЫХ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я.

Исследована ширина ММР блоков бутадиена и стирола в блок-сополимерах, полученных на различных литийорганических инициаторах, и гомополимеров, полученных в тех же условиях. Установлено, что индексы полидисперсности блоков, в отличие от индексов полидисперсности гомополимеров, существенно различаются в зависимости от растворителя, природы радикала инициатора и температуры. Рассмотрены причины наблюдаемого расширения ММР.

В предыдущей работе [1] нами было исследовано ММР и композиционное распределение в бутадиен-стирольных блок-сополимерах типа стирол — бутадиен — стирол (СБС), полученных с применением дилитийнафталина (ДЛН) в качестве инициатора. Применение метода изучения светорассеяния растворов в растворителях с различным показателем преломления [2, 3] в сочетании с осмотическими измерениями позволило определить индекс полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n не только для сополимера в целом, но и для каждого из его компонентов.

Было установлено, что введение небольших добавок диэтилового эфира, а также изменение температуры полимеризации приводят к расширению ММР бутадиенового блока сополимера, в то время как ММР стирольного компонента остается узким (индекс полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1$). Как указывалось, такая структура сополимера не может иметь места, если расширение ММР бутадиенового компонента обусловлено реакциями обрыва или переноса цепи, так как в этом случае исключено узкое ММР стирольного компонента, образующегося на заключительной стадии реакции.

В самом деле, узкое ММР стирольного компонента сополимера предполагает не только равную длину всех блоков стирола, но и одинаковое их число во всех макромолекулах. Кроме того, ММР гомополимеров, полученных с тем же инициатором в аналогичных условиях, остается сравнительно узким (\bar{M}_w/\bar{M}_n в пределах 1,0—1,2).

Цель данной работы — выяснение общности наблюдавшихся изменений структуры сополимеров для систем с различными литийорганическими инициаторами. При этом для исследования были выбраны инициаторы, существенно отличавшиеся от изученного ранее ДЛН по активности и растворимости в использованных растворителях.

Были исследованы бутадиен-стирольные блок-сополимеры (двух- и трехблочные типы СБС) с содержанием стирола ~40%, полученные сополимеризацией смеси бутадиена и стирола, инициированной *n*-бутиллитием и дилитиевым инициатором с кремнийорганическим радикалом (ДЛВС).

Полимеризацию проводили в ампулах в следующих условиях: с *n*- H_4N_9Li в толуоле при температуре 15, 30, 60 и 100° и в циклогексане при 30 и 60°; с ДЛВС — в толуоле при температуре 30, 40, 60, 100°. Оба инициатора хорошо растворимы в толуоле и циклогексане, в то время как применявшаяся ранее ДЛН растворима плохо.

Полимеризацию проводили до полного исчерпания мономеров. Концентрация мономера ~ 2 моль/л, инициатора $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Были также исследованы ММР, соответствующих гомополимеров, полученных с теми же инициаторами в аналогичных условиях. Кроме того, были получены сополимеры в присутствии ДЛН в толуоле при 30° при том же соотношении сомономеров, но при условии прекращения процесса в момент исчерпания бутадиена. Такие сополимеры содержали 4–11% стирола.

M_n измеряли в полудинамическом осмометре в смеси бензол – изоамиловый спирт (60 : 40) при 27° . Измерения светорассеяния производили на фотогениодиффузометре «Fica-50» при $\lambda=5460$ Å. Калибровку прибора производили по бензолу, принимая $R_{v,w}=16,3 \cdot 10^{-6}$ см $^{-1}$ [4], $R_{v,B}=22 \cdot 10^{-6}$ см $^{-1}$ [5]. Растворители для измерения светорассеяния – дифенилоксид, салициловый альдегид, α -хлорнафталин, циклогексан, хлорбензол, хлористый бензил. Все растворители предварительно очищали разгонкой с дефлегматором.

Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре. Очистку растворов от пыли производили центрифугированием на препараторной ультрацентрифуге при $\sim 40\,000$ g в течение 1 часа. Степень чистоты растворов контролировали по асимметрии рассеяния, так как исследуемые полимеры были достаточно низкомолекулярными и их растворы не обладали собственной асимметрией рассеяния.

Значения \bar{M}_w сополимера и обоих блоков \bar{M}_w^C и \bar{M}_w^B рассчитывали из параболической зависимости кажущейся молекулярной массы $M_{каж}$ от относительной разности инкрементов показателя преломления $v_C - v_B/v$ по соотношению

$$\begin{aligned} \bar{M}_w^C &= x M_{каж} && \text{при } v_B = 0 \\ \bar{M}_w^B &= (1-x) M_{каж} && \text{при } v_C = 0 \\ \bar{M}_w &= M_{каж} && \text{при } \frac{v_C - v_B}{v} \rightarrow 0 \end{aligned}$$

Здесь x – весовая доля стирола, а v , v_C и v_B соответственно инкременты показателя преломления сополимера и обоих гомополимеров.

Среднеисчисленные массы компонентов равны $\bar{M}_n^C = x \bar{M}_n$ и $\bar{M}_n^B = (1-x) \bar{M}_n$ соответственно, где \bar{M}_n – среднеисчисленная молекулярная масса образца.

Параболические зависимости $M_{каж} = f\left(\frac{v_C - v_B}{v}\right)$ для исследованных

образцов представлены на рис. 1.

Индексы полидисперсности блоков сополимера и гомополимеров, полученных в аналогичных условиях, а также средние молекулярные массы исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Для одного из образцов (№ 14) полученные результаты были сопоставлены с данными фракционирования дробным осаждением в системе бензол – метиловый спирт с последующим определением среднеисчисленной ММ и состава фракций. Характер ММР подтвердился: ММ стирольного компонента во всех фракциях оставалась практически постоянной, в то время как ММ бутадиенового блока закономерно изменялась от фракции к фракции. Соответствующие результаты приведены в табл. 2.

Рассмотрение данных табл. 1 показывает, что все исследованные гомополимеры (за исключением одного) характеризуются сравнительно узкими ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1,0-1,2$), типичными для полимеров, полученных в системах с живыми цепями.

Интересно отметить, что в литературе имеются указания на расширение ММР гомополимеров полистирола (до $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5$) и, в меньшей степени, полибутилена, полученных под действием $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в циклогексане, по сравнению с ММР этих полимеров, полученных в ароматических растворителях [6]. Авторы объясняют это расширение ММР уменьшением отношения констант инициирования и роста (до величины $k_i/k_p = 10^{-2}$ для бутадиена в циклогексане).

Наши данные по ММР гомополимеров, полученных под действием $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в толуоле и циклогексане, не подтверждают этих результатов (см. табл. 1 и рис. 2, на котором приведены также данные работы [6]).

В то же время ММР блоков в сополимерах, полученных в аналогичных

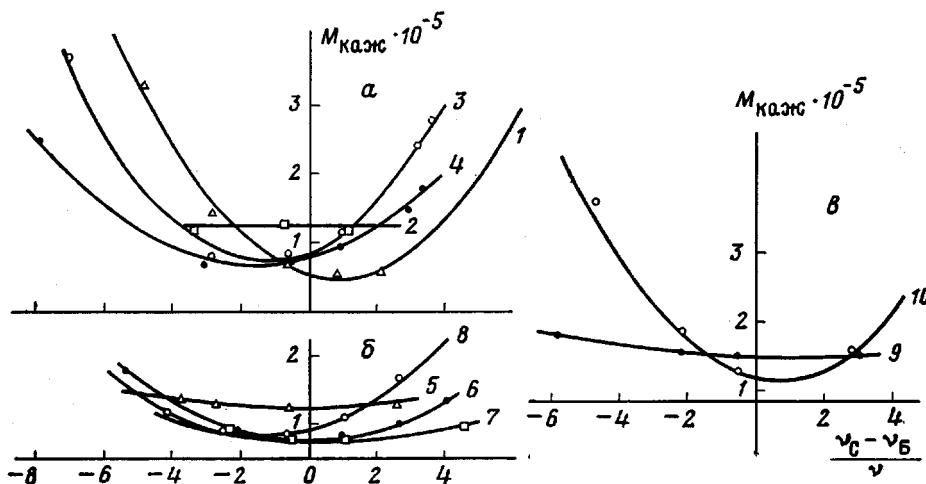


Рис. 1. Зависимости $M_{\text{казс}}$ от $(v_C - v_B)/v$. Образцы, полученные под действием инициатора кремнийорганическим радикалом (а), бутиллития в толуоле (б) и в циклогексане (в). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

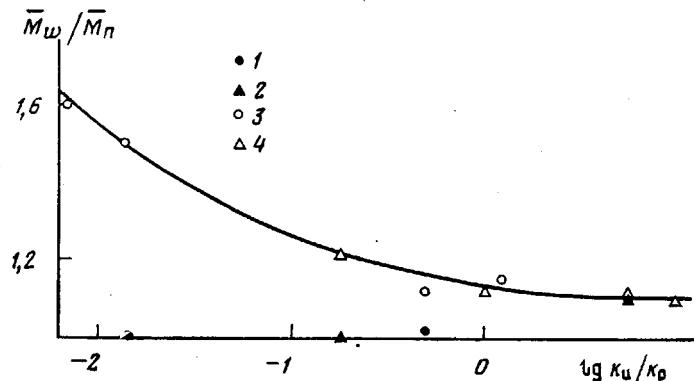


Рис. 2. Зависимость индекса полидисперсности от соотношения констант инициирования и роста

1 — образцы полистирола, 2 — полибутадиена, полученные на $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в циклогексане и толуоле; 3 и 4 — соответствующие данные работы [6]. Значения k_u/k_p взяты из работы [6]

условиях, оказалось в ряде случаев весьма широким. Из табл. 1 видно, что в исследованных системах в различных условиях наблюдается расширение ММР как бутадиеновых, так и стирольных блоков.

На рис. 3 приведена зависимость индексов полидисперсности компонентов от температуры полимеризации всех исследованных образцов, а также для исследованных нами ранее [1] сополимеров, полученных с ДЛН (данные для этих сополимеров для удобства сравнения также включены в табл. 1).

Как видно из рисунков, изменение индексов полидисперсности компонентов с температурой полимеризации имеет сложный характер, различный для всех исследованных систем. Интересно отметить, что максимальная ширина одного из компонентов практически во всех случаях соответствует узкому ММР другого.

Таким образом, структура блок-сополимеров бутадиена со стиролом, полученных на литийорганических инициаторах при совместном введении обоих сомономеров в полимеризационную систему, может быть весьма различной в зависимости от природы радикала инициатора, растворителя и температуры полимеризации.

Таблица 1

ММР гомополимеров бутадиена и стирола и их блоков в сополимерах

Образец, №	Инициатор, растворитель	Температура, °C	Сополимеры			Гомополимеры			
			$\bar{M}_n \cdot 10^{-7}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n блоков	ПС	ПВ	полистирол	полибутадиен	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	ДЛВС,	30	49	3,2	1,05	—	—	60	1,2
2	толуол	40	86	1,4	1,4	—	—	—	—
3		60	74	1,1	2,0	—	—	49	1,2
4		100	64	1,1	1,8	—	—	58	1,4
5	<i>n</i> -C ₄ H ₉ ,	15	125	1,05	1,0	—	—	—	—
6	толуол	30	78	1,2	1,1	—	—	69	1,1
7		60	74	1,1	1,05	20	1,0	99	1,1
8		100	84	1,0	1,6	—	—	70	1,1
9	<i>n</i> -C ₄ H ₉ ,	30	143	1,1	1,0	—	—	50	1,0
10	циклогексан	60	109	1,8	1,05	65,5	1,0	41	1,0
11		60	142	2,0	1,1	—	1,0	50	1,0
12	ДЛН,	30	50	—	2,3	—	—	—	—
13	толуол	30	64	—	2,1	—	—	—	—
13a		30	92	1,05	2,1	—	—	—	—
14		30	94	1,0	2,6	—	—	80	—
15		60	48	2,3	1,2	—	—	60	1,2
16		60	89	2,5	1,1	20	1,0	—	1,2
17		100	71	1,0	3,5	—	—	80	1,2
18		100	90	1,0	2,9	—	—	—	—

* Образцы 12 и 13 получены при прекращении полимеризации в момент исчерпания бутадиена; при получении образца 13а сополимеризация продолжена до исчерпания мономеров; образцы 14 и 16—18 исследованы в работе [1].

Таблица 2

Данные фракционирования образца 14

Фракция, №	$\bar{M}_n \cdot 10^{-8}$	Полистирол, %	$\bar{M}_n^C \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n^B \cdot 10^{-3}$	Фракция, №	$\bar{M}_n \cdot 10^{-8}$	Полистирол, %	$\bar{M}_n^C \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n^B \cdot 10^{-3}$
1	171	22	38	133	4	89	42	37	52
2	146	25	37	109	5	68	51	35	33
3	114	33	38	76	6	44	58	26	18

Наблюдаемые изменения структуры не могут быть объяснены реакциями обрыва или переноса. Этому предположению противоречит, как уже указывалось, тот факт, что при расширении ММР бутадиенового блока во всех случаях (даже при температуре полимеризации 100° — образец 4) сохраняется узкое ММР стирольного компонента, а также сложный характер температурной зависимости ширины ММР компонентов и резкое отличие от ширины ММР соответствующих гомополимеров.

Представленные данные не могут быть также объяснены малой скоростью инициирования, на которую часто ссылаются при объяснении небольшого увеличения ММР живущих полимеров. Действительно, как было показано в ряде работ, на основании расчетов, не учитывающих ассоциации молекул инициатора и живых полимерных цепей [7, 8], изменение отношения k_u/k_p не может привести к полидисперсности, характеризуемой величиной $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 1,4$, а для значений $k_u/k_p \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ и ММ порядка 10⁶ значения M_w/M_n практически равны единице. Расчет, проведенный для полимеризации изопрена в гексане [9] и циклогексане [10]

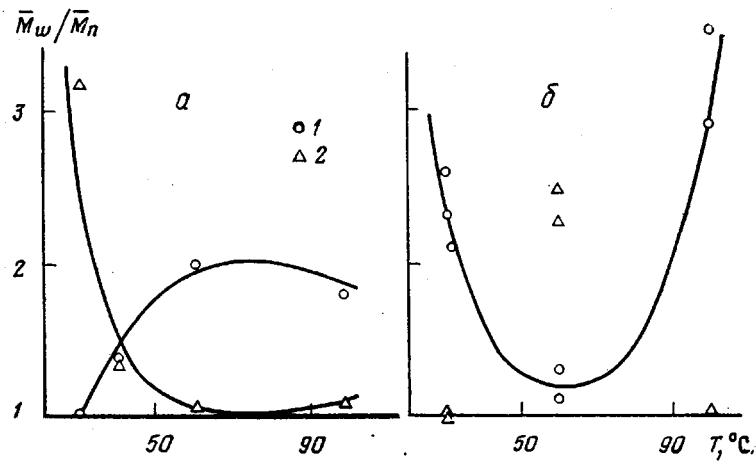


Рис. 3. Зависимость \bar{M}_w/\bar{M}_n компонентов сополимера от температуры полимеризации для образцов, полученных на ДЛВС (а) и ДЛН (б): 1 – бутадиеновый, 2 – стирольный компонент

под действием $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ с помощью эмпирических уравнений, включающих члены, связанные с ассоциацией (инициатор оставался в системе до конца полимеризации), привел также к значениям $\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1,1 - 1,2$ при соотношении констант $k_u/k_p \sim 10^{-3}$.

Результаты расчета находятся в хорошем согласии с экспериментом. Наши данные по ММР гомополимеров также подтверждают, что влияние соотношения констант k_u/k_p небольшое.

По нашему мнению, наблюдаемое расширение ММР компонентов сополимеров и сложный характер зависимости этого расширения от температуры полимеризации могут быть согласованы с представлениями о существовании в полимеризующейся системе так называемых «заснувших» полимерных цепей, находящихся в состоянии пониженной активности, либо неактивных вообще [11–13]. При анионной полимеризации под влиянием литийорганических соединений в углеводородных растворителях таким состоянием, по-видимому, является ассоциированная форма существования живых концов. В системах с «заснувшими» цепями ширина ММР зависит от соотношения констант скоростей роста цепей в активном и неактивном состояниях и констант скоростей перехода из одного состояния в другое [11–13].

С рассматриваемой точки зрения полученные нами результаты означают, что условия равновесия и (или) соотношение скоростей роста и обмена могут принципиально изменяться при переходе к системам, содержащим живые цепи с концами различной химической природы – в исследованном случае стириллитий и бутадиениллитий. Эти результаты, по-видимому, трудно объяснить без предположения о существенной роли смешанных ассоциатов бутадиенильных и стирильных концов. Кроме того, сравнение данных, полученных для различных инициаторов, указывает на решающее влияние на процесс полимеризации взаимодействия живых цепей с молекулами инициатора. В отсутствие этого взаимодействия ММР компонентов были бы независимы от природы инициатора. Напомним, что все исследованные системы относятся к системам со сравнительно медленным инициированием, так что инициатор присутствует в системе до конца процесса или, по крайней мере, большую часть времени. В этой связи интересно отметить, что при инициировании $n\text{-BuLi}$ наблюдаемый эффект значительно больше при полимеризации в циклогексане, в котором полистириллитий, по-видимому, диссоциирован в меньшей степени [11], а инициатор расходуется медленнее, чем в толуоле [14].

Сложность исследованных систем, в которых могут сосуществовать ассоциаты различной природы и структуры, исключает возможность количественной интерпретации полученных результатов на основании существующих теоретических работ [12, 13].

Тем не менее, нам представлялось полезным рассмотреть возможные причины обнаруженного существенного влияния условий полимеризации и химической природы инициатора на структуру макромолекул блок-сополимеров, полученных совместной полимеризацией бутадиена и стирола в присутствии различных литийорганических соединений.

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

Поступила в редакцию
5 XII 1977

Литература

1. Е. Г. Эренбург, М. А. Еремина, Е. П. Пискарева, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A14, 2627, 1972.
2. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend., 246, 3187, 1958; Canad. J. Chem., 36, 1616, 1958.
3. W. H. Stockmayer, Jr. L. D. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517 1955.
4. B. Zimm, C. Carr, J. Chem. Phys., 18, 1616, 1050.
5. H. J. Cantow, Makromolek. Chem., 18/19, 367, 1956.
6. H. L. Hsich, O. T. Mc Kinney, Polymer Letters, 4, 843, 1966.
7. L. Gold, J. Chem. Phys., 28, 91, 1958.
8. V. S. Nanda, R. K. Jain, J. Polymer Sci., A2, 4583, 1964.
9. R. E. Porter, A. Ahmad, J. Appl. Polymer Sci., 18, 1805, 1974.
10. R. J. Magott, A. Ahmad, R. Q. Anthony, J. Appl. Polymer Sci., 19, 165, 1975.
11. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
12. B. D. Coleman, T. Q. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1241, 1963.
13. R. V. Figini, Makromolek. Chem., 71, 193, 1964.
14. H. L. Hsich, J. Polymer. Sci., A3, 163, 1965.

MOLECULAR STRUCTURE OF BUTADIENE-STYRENE BLOCK-COPOLYMERS OBTAINED UNDER THE ACTION OF DIFFERENT ORGANO-LITHIUM COMPOUNDS

Eremina M. A., Erenburg E. G., Poddubny I. Ya.

Summary

The width of mass-molecular distribution (MMD) of butadiene and styrene blocks in the block-copolymers obtained using different organo-lithium catalysts and homopolymers obtained under the same conditions has been investigated. It has been found that the polydispersity indices of the blocks in distinct from those of the homopolymers considerably vary depending on a solvent, nature of the radical in catalyst and temperature. The facts are considered that cause the MMD expansion being observed.
