

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ДИЕНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Джитриева Т. С., Валуев В. И., Шляхтер Р. А.,
Подосенова Н. Г., Фрайштадт В. Я.*

Разветвленность является важным молекулярным параметром высокомолекулярных полимеров и олигомеров. Проблема определения разветвленности олигомеров весьма актуальна для исследования механизма синтеза низкомолекулярных полимеров, а также для изучения влияния разветвленности олигомеров на свойства отверженных материалов, полученных на их основе.

Для определения параметров разветвленности высокомолекулярных полимеров в последнее время широкое распространение получил метод ГПХ, который дает достаточно надежные результаты [1–3]. Однако работы по применению этого метода к олигомерам в настоящее время отсутствуют. Нами предпринята попытка определить методом ГПХ разветвленность олигобутадиенов и сополимеров бутадиена-1,3 с акрилонитрилом (АН) и метакриловой кислотой (МАК), синтезированных радикальной полимеризацией с гидроперекисью изопропилбензола. Определение параметров длинноцепочечной разветвленности проводили аналогично описанному в работе [2].

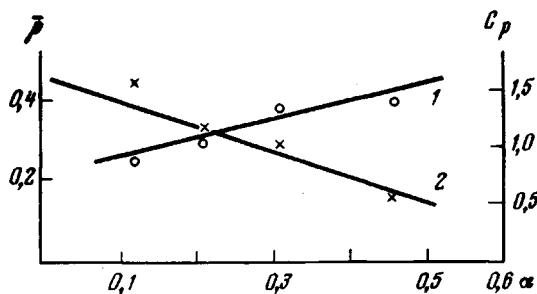
Для хроматографирования использовали прибор «Waters»-200 с четырьмя колонками, заполненными стирогелем с пористостью 60, 500, 10⁴, 10⁵ Å [4]. Калибровку прибора осуществляли по узким фракциям линейных олигобутадиенов и сополимеров, состав которых такой же, как и исследованных сополимеров. Линейные олигомеры были получены радикальной полимеризацией с применением ДАК. Известно, что при полимеризации под влиянием ДАК практически отсутствуют реакции передачи на полимер и образующиеся полимеры можно считать линейными, учитывая тот факт, что конверсия мономеров не превышала 50% [5–7]. Выделение фракций олигомеров осуществляли методом ступенчатой экстракции из тонкой пленки в колонке; молекулярные массы фракций и образцов \bar{M}_n определяли эбулиоскопически; характеристические вязкости измеряли в толуоле при 25° с ошибкой, не превышающей $\pm 1\%$.

Расчет коэффициентов калибровочных кривых проводили с учетом полидисперсности фракций и приборного уширения аналогично описанному в работе [8]. Определение ММР (\bar{M}_w/\bar{M}_n) и параметров длинноцепочечной разветвленности (число узлов на единицу молекулярной массы m ; степень разветвленности ρ) олигомеров проводили с помощью специально разработанного алгоритма для ЭВМ «Минск-32» [2, 3]. Все расчеты разветвленности были выполнены на основании предположения, что полимеры являются статистически разветвленными и степень разветвленности является одинаковой для фракций полимера любой молекулярной массы. Действительно, примененный метод позволил определить параметры длинноцепочечной разветвленности олигобутадиенов и олигомерных сополимеров бутадиена-1,3 с АН и МАК (таблица).

Параметры длинноцепочечной разветвленности олигобутадиенов и олигомерных сополимеров бутадиена-1,3 с АН и МАК

Тип олигомера	Конверсия, %	$[\eta]$, дЛ/г	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$m \cdot 10^4$	$\bar{\rho}$	c_p
Олигобутадиен	0,12	0,180	2560	1,66	0,80	0,25	1,54
	0,21	0,189	3190	1,69	0,90	0,29	1,15
	0,31	0,199	3480	1,84	1,17	0,39	1,00
	0,46	0,230	3890	1,97	1,05	0,40	0,60
Сополимер бутадиена-1,3 с АН и МАК	0,47	0,151	2800	2,85	1,05	0,29	0,41
	0,52	0,158	3200	2,74	1,06	0,34	0,42
	0,54	0,163	3200	2,72	1,22	0,39	0,45

Разветвленность исследованных олигомеров обусловлена протеканием реакций передачи цепи на полимер в процессе радикальной полимеризации, осуществляющейся под влиянием перекисного инициатора. Известно, что передача цепи на полимер в процессе радикальной олигомеризации бутадиена-1,3 осуществляется преимущественно первичными радикалами [9, 10]. При этом были получены уравнения, связывающие степень разветвленности $\bar{\rho}$ и константу передачи цепи $C_p = k_{\text{пер}}/k_{\text{ин}}$ ($k_{\text{пер}}$ и $k_{\text{ин}}$ — константы скорости передачи и инициирования). Следует отметить, что при выводе формулы для расчета C_p в работе [10] не учтен механизм обрыва макрорадикалов (рекомбинация), поэтому найденное значение C_p занижено в 2 раза. Нами для расчета C_p была использована формула, полученная в работе [9].



Зависимость степени разветвленности $\bar{\rho}$ (1) и константы передачи C_p (2) от степени конверсии олигобутадиенов

С увеличением конверсии мономера наблюдается увеличение величины $\bar{\rho}$ и уменьшение величины C_p (рисунок). Можно предположить, что данная зависимость связана с существенным увеличением вязкости системы во время полимеризации, которое приводит к изменению соотношения констант $k_{\text{пер}}/k_{\text{ин}}$. Аналогичная зависимость была получена в работе [10]. При экстраполяции экспериментальных значений C_p на «нулевую» конверсию получается величина $C_p \approx 1,6$, которая оказалась выше величины C_p , определенной для олигомеризации бутадиена, осуществляющейся с применением перекиси сукцинила ($C_p \approx 0,5$) [9] и незначительно отличается от удвоенного значения C_p для процесса, осуществляющегося с применением перекиси водорода ($C_p \approx 1,4$) [10]. Различные значения констант передачи связаны, вероятно, с тем, что радикалы $R-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{O}$ (или R' после декарбоксилирования), образующиеся в случае перекиси сукцинила, являются значительно менее активными в реакциях передачи цепи, чем радикалы, возникающие при распаде перекиси водорода (HO^{\cdot}) или гидроперекиси изопропилбензола (HO^{\cdot} и $\text{R}-\text{O}^{\cdot}$).

Таким образом, величина C_p , рассчитанная по результатам определения параметров длинноцепочечной разветвленности олигомеров методом ГПХ, вполне удовлетворительно согласуется с таковыми, полученными при исследовании разветвленности олигомеров методами определения распределения по типам функциональности и меченых атомов. Следовательно, полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования метода ГПХ для оценки длинноцепочечной разветвленности олигомеров.

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

Поступила в редакцию
23 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Drott, R. Mendelson, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1361, 1970.
2. В. П. Бутдов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотиков, В. М. Беляев, Е. Н. Кислов, Ю. М. Джалиашвили, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.

3. Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, Хроматография полимеров, «Химия», 1978, стр. 342.
 4. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Т. С. Дмитриева, Р. А. Шляхтер, Каучук и резина, 1975, № 9, 50.
 5. Б. А. Долгоплоск, Б. А. Ерусалимский, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 469.
 6. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Б. Белов, Высокомолек. соед., Б13, 711, 1971.
 7. В. И. Валуев, Т. С. Дмитриева, Н. Н. Тризна, Р. А. Шляхтер, Высокомолек. соед., Б19, 172, 1977.
 8. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер. Высокомолек. соед., А19, 2637, 1977.
 9. Е. Н. Баранцевич, В. П. Карташов, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Докл. АН СССР, 225, 101, 1975.
 10. О. С. Фалькова, Р. А. Шляхтер, В. И. Валуев, Х. М. Аванесова, М. Д. Королькова, Ю. Л. Спирин, Высокомолек. соед., А16, 2230, 1974.
-

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИУРЕТАНАКРИЛАТА

*Бабич В.Ф., Сергеева Л.М., Коржунк Н.И.,
Карабинова Л.В., Липатов Ю.С.*

Анализ экспериментальных данных по вязкоупрому поведению взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) свидетельствует о том, что эти системы являются двухфазными и несовместимыми [1, 2]. Это подтверждается экспериментальными данными, полученными другими методами. Для описания вязкоупругого поведения подобного рода систем некоторые исследователи применяли механические модели типа Такаянаги, полагая, что один полимер является матрицей, а другой диспергирован в ней [2]. Такие модели удовлетворительно описывают характер изменения свойств ВПС. В работе [3] сделана попытка применить модель Такаянаги для системы на основе полиуретана (ПУ) и полиуретанакрилата (ПУА). Было установлено, что для исследованной ВПС эта модель применима в области больших концентраций ПУА. Для описания вязкоупругого поведения ВПС на основе ПУ и ПММА Будянский успешно применил более сложное уравнение [4].

Следует отметить, что в упомянутых выше работах исследование вязкоупругих характеристик проводили для составов ВПС, в которых содержание одного из компонентов было не менее 15–20%. В то же время известно, что именно в области небольших концентраций одного из компонентов (1–5%) в смесях полимеров и в ВПС наблюдаются аномалии в зависимости свойств от состава [5, 6].

Целью данной работы является изучение влияния состава и особенно влияния небольших содержаний одного из компонентов на температурные зависимости вязкоупругих свойств ВПС на основе ПУ и ПУА. Получение ВПС описано в работе [7].

Исследования комплексного модуля сдвига G^* и угла сдвига фаз δ между силой и деформацией производили на установке, описанной ранее [8]. Образцы деформировали в условиях симметричного цикла с амплитудой относительной деформации 0,01 на частоте 0,1 гц.