

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПРОДУКТОВ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИБУТАДИЕНОВ И ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*Гурылева А. А., Гарипова Р. А.,
Аверко-Антонович Л. А., Таврин А. Е.,
Шарафутдинова Д. Р., Кирпичников П. А.*

Полимеры, содержащие дисульфидные связи в основной цепи, вызывают интерес в связи с их способностью к восстановительному расщеплению с образованием олигомеров с концевыми HS-группами [1], а также с их участием в межцепенных обменных процессах [2].

Ранее нами было показано [3], что серосодержащие полимеры бутадиена (ПБ-S) и других диенов можно использовать в реакциях тиол-дисульфидного обмена с содержащими концевые тиольные группы полисульфидными олигомерами, в результате чего образуются полисульфидные со-полимеры, содержащие в цепи звенья ПБ-S. Подобный способ модификации открывает возможность удешевления сырьевой базы полисульфидных олигомеров и материалов на их основе.

В настоящей работе исследовано влияние условий проведения обменного процесса между ПБ-S и тиоколом (ТК) на модификацию ТК, изучены молекулярные характеристики, ММР и композиционная неоднородность исходных и полученных продуктов. Это позволяет сделать некоторые заключения о механизме протекающего процесса и выбрать условия для его практического осуществления.

ПБ-S был получен радикальной полимеризацией бутадиена в водной эмульсии в присутствии элементарной серы по железо-трилон-ронгалитовой рецептуре [4]. Расщепление высокомолекулярного ПБ-S до олигомера с концевыми тиольными группами проводили взаимодействием сульфида натрия с водной дисперсией ПБ-S в присутствии сульфита натрия при 80° в полной аналогии с подобной операцией для высокомолекулярного тиокольного латекса [5]. ТК был получен из ди-β-дихлордиэтилформала и полисульфида натрия по обычной методике [5].

Обменную реакцию между ТК и ПБ-S проводили прогреванием компонентов в массе (при 80°), в бензole и хлороформе (при 25°), а также в водной дисперсии (при 80°) в присутствии моносульфида натрия [3]. За изменением молекулярной полидисперсности для проб, отобранных через определенные промежутки времени, следили по турбидиметрическим кривым, записанным при следующих условиях: растворитель бензол, осадитель метanol, концентрация растворов 0,01–0,10 г/дл, автоматическая подача осадителя 0,32 мл/мин при непрерывном перемешивании, температура 20°. Предварительными опытами было показано, что система бензол – метanol не чувствительна к составу сополимера. Эту систему использовали и при фракционирования образцов по ММ.

ММР исследуемых продуктов изучали методами фракционирования, ГПХ и турбидиметрического титрования. Фракционировали экстракцией из тонкой пленки на колонке, заполненной молибденовым стеклом. Гель-хроматограммы снимали в хлороформе на приборе «Уотерс-200». ММР по данным турбидиметрии рассчитывали как с использованием ранее полученных уравнений насыщения [6], так и с применением метода математического моделирования [7]. Композиционную неоднородность ПБ-S и сополимеров исследовали экстракцией из тонкой пленки на колонке смесями растворитель: метилэтилкетон – циклогексан – циклогексан – ТГФ, взятыми в разных соотношениях. Содержание серы в ПБ-S и сополимере устанавливали элементарным анализом, состав фракций сополимера анализировали по содержанию групп $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ и $-\text{CH}=\text{CH}-$ методом ЯМР. ММ определяли эбулиометрией (прибор Рея с 40-спайнной термобатареей) и светорассеянием (фотогониодиффузиометр «Sofica») из бензольных растворов.

Результатом модификации ТК серосодержащим полибутадиеном может быть существенное изменение свойств продукта, связанное с нарушением регулярности распределения дисульфидных связей в цепях и функциональности по концевым группам. Поэтому безусловное значение имеет исследование ММР и композиционной неоднородности самого ПБ-S и воз-

Молекулярные характеристики ПБ-С, ТК и их сополимеров

Образец, №	Полимер	Фракционирование		ГПХ		Турбидиметрическое титрование		\bar{M}_n (эбуллиоскопия)	\bar{M}_w (светорас- сеяние)
		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w		
1	ПБ-С			49 000	110 000	53 000	105 000	—	112 000
2	»	24 700	46 000	—	—	22 200	44 000	22 400	45 000
3	»	4400	24 600	—	—	4200	24 000	4000	25 000
4	ТК	—	—			2200	4500	2300	4600
5	»	—	—	1320	2610	1450	2700	1300	2700
6	Сополимер 1 и 4*	8900	17 300	—	—	9300	17 700	9300	18 000
7	Сополимер 3 и 5*	—	—	2500	5100	—	—	2250	5100

* Сополимеры получены из ПБ-С и ТК, взятых в соотношении 1:10 по весу.

можности регулирования его ММР посредством обменных реакций. Такое регулирование необходимо, поскольку средние молекулярные массы ПБ-С и ТК резко различаются, что затрудняет совместимость полимеров, кроме того, ПБ-С не содержит концевых тиольных групп.

Операция расщепления полисульфидных связей ПБ-С моносульфидом натрия наиболее эффективно протекает в латексе при 80°. Это решает проблему понижения \bar{M}_n и задачу введения HS-групп. Кроме того, при взаимодействии с Na_2S связывается свободная сера, что предотвращает структурирование ПБ-С по ненасыщенным связям. Глубина расщепления

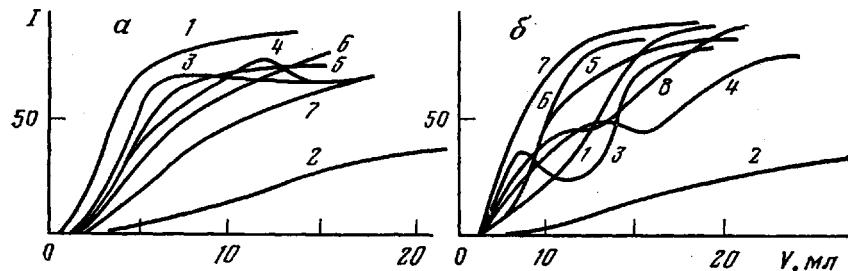


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования продуктов химического взаимодействия ПБ-С и ТК в массовом отношении 1:2 (а) и 1:10 (б); $c=0,01$ г/дл, растворитель бензоль, осадитель метанол, 80°

а: 1 — ПБ-С, 2 — ТК, 3—7 — смеси ПБ-С и ТК, выдержаные в течение 0,5 (3), 1 (4), 3 (5), 5 (6) и 10, 15 и 20 ч (7); б: 1 — ПБ-С, 2 — ТК, 3—8 — смеси ПБ-С и ТК, выдержаные в течение 0 (3), 5 (4), 10 (5), 20 (6), 40 (7) и 60 мин (8)

ПБ-С зависит не только от количества Na_2S , но, в первую очередь, от содержания связанной серы и ее распределения в цепях полимера. При увеличении содержания Na_2S от 3 до 12 вес. ч. при сохранении прочих условий постоянными, ММ соответственно понижались (таблица, образцы 1—3). Результаты различных методов давали согласующиеся результаты.

Исследование межцепного обмена между ПБ-С и ТК показало, что скорость этого процесса существенным образом зависит от условий его проведения: в растворе (в бензоле и хлороформе) такие процессы практически не идут, в масле они реализуются медленно (рис. 1, а); наиболее эффективно реакция осуществляется в водной дисперсии в присутствии 5 вес. % Na_2S (рис. 1, б). Кривые турбидиметрического титрования показывают, что в первые моменты реакции исходных полимеров наблюдается бимодальность (рис. 1). По мере образования продукта химической модификации кривые титрования меняют свой характер. Однако в реакцию вступает не весь продукт, в системе остается высокомолекулярный компонент, проявляющийся на кривых в виде не изменяющегося в ходе реакции высокомолекулярного «хвоста». Контроль за исходными компонентами обмена свидетельствует о том, что их нагревание в течение 20 ч при 80° вызывает небольшое (до 5%) увеличение \bar{M}_n .

ММР продуктов модификации, очевидно, будет определяться полидисперсностью компонентов и характером распределения дисульфидных связей в них. При взятых соотношениях компонентов, как показывают данные таблицы, ММР сополимеров не зависит от полидисперсности исходных продуктов и имеет отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n , близкое к 2.

Композиционную неоднородность изучали для самого низкомолекулярного и, следовательно, лучше совместимого с тиоколом ПБ-С (таблица, образец 3). Его фракционировали дважды, получены совпадающие результаты (рис. 2, а). Как видно из кривой композиционного распределения (рис. 2, а), ПБ-С содержит до 40% чистого полибутадиена. Причиной этого являются специфические реакции свободной серы при сополимеризации ее с бутадиеном: на первых стадиях реакции значительная часть радика-

лов R' участвует в расщеплении свободной серы с образованием радикалов RS_n' , а оставшаяся их часть вызывает рост цепей, совсем не содержащих или содержащих небольшое количество серы. Радикалы RS_n' (при $n > 2$) малоактивны в реакции сополимеризации, и лишь при последовательном уменьшении RS_n' в ряде последовательных процессов до значения 2 обеспечивается их участие с образованием сополимеров. Таким образом, молекулярная неоднородность и композиционный состав ПБ-S должны быть сложной функцией содержания серы, инициатора и расщепляющего агента.

При исследовании композиционной неоднородности сополимера, полученного обменным взаимодействием ТК и ПБ-S (последний предвари-

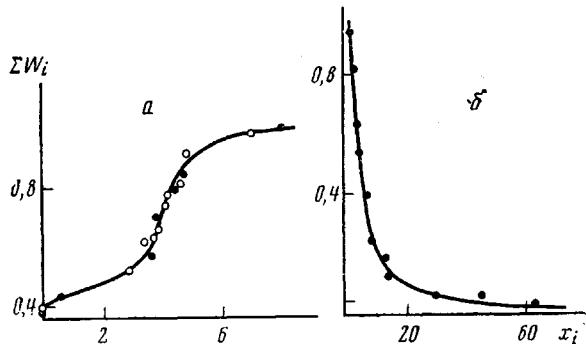


Рис. 2. Интегральные кривые композиционного распределения ПБ-S (a) и сополимера ПБ-S и ТК (б); x_i — содержание серы во фракциях (вес. %), W — суммарная массовая доля

тельно очищен от чистого полибутидена экстракцией смесями метилэтилкетона, циклогексана и ТГФ), получена кривая, приведенная на рис. 2, б. Содержание серы для ПБ-S, рассчитанное по кривой композиционной неоднородности, — 4,46 вес. %. Это близко к найденному аналитическим путем содержанию связанной серы — 4,72 вес. %. Сополимер по анализу содержал 5,6 % звеньев ПБ-S; на основании кривой композиционной неоднородности получено 5,32 %. Эти данные свидетельствуют о корректности анализа композиционной неоднородности изученных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Fettes, H. Mark, J. Appl. Polymer Sci., 5, 13, 1961.
2. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975, стр. 185.
3. Л. А. Аверко-Антонович, Р. А. Гарипова, П. А. Кирпичников, Авт. свид. 520372, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 25.
4. Л. А. Аверко-Антонович, Р. А. Гарипова, Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, серия «Полимеры», вып. 3/4, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1974, стр. 3.
5. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гамонова, «Химия», 1976, стр. 554.
6. А. А. Гурылева, Кандидатская диссертация, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1974.
7. А. Е. Таерин, А. А. Гурылева, Б. Я. Тейтельбаум, Автоматизация научных исследований в химии, «Зинатне», 1975, стр. 193.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
10.III.1980

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова