

## ЛИТЕРАТУРА

1. Будгов В. П., Коган С. И., Отрадина Г. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 360.
2. Коган С. И., Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1148.
3. Zimm B., Stockmayer W. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 1305.
4. Kurata M., Fukatsu M. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 9, p. 2934.
5. Цвегков В. Н. Докл. АН СССР, 1951, т. 78, № 6, с. 1123.
6. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монахов Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. Л.: Наука, 1978. 328 с.
7. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1860.
8. Метьюз Дж., Уокер Р. Математические методы физики. М.: Атомиздат, 1972. 319 с.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
23.VI.1982

## THE METHOD FOR COMPUTATION OF THE MEAN FOR THE RADIUS OF GYRATION OF CHAOTICALLY BRANCHED POLYMERS

*Kogan S. I., Gandelsman M. I., Boudtov V. P.*

### Summary

The peculiar analytical procedure for computation of the mean for the mean-square radius of gyration of chaotically branched macromolecules with regard to the distribution of the density of segments within the coil has been developed. The method allows to reckon the actual technology (history) of the production of such branched macromolecules. Having used the Fourier transform significantly simplified the calculations, which resulted in the equation for the mean of the radius of gyration of chaotically branched chain, that was a function of only the lengths and mean moments of gyration of the branches.

УДК 541.64:542.933

## МЕТОД ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПЩЕПЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ОСНОВЫ В ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

*Енальев В. Д., Носкова Н. А., Шмелева О. П.,  
Подосенова Н. Г.*

Усовершенствован метод выделения насыщенных боковых ветвей из привитого сополимера стирола с полибутиадиеном. Предложено окисление выделенной из ударопрочного ПС гель-фракции проводить в присутствии бензилового спирта, обеспечивающего наряду с полным разрушением каучуковой основы защиту ПС-цепей от деструкции. Молекуллярно-массовые характеристики привитых ветвей определены при помощи гель-проникающей хроматографии и вискозиметрически.

Для создания новых марок ударопрочного ПС и АБС-пластиков с улучшенными характеристиками все большее значение приобретают исследования закономерностей роста привитых цепей, которые обеспечивают формирование оптимальной морфологии этих композиционных материалов и связь между гомополимерной матрицей и дисперсными каучуковыми частицами [1] и таким образом влияют на физико-механические свойства композитов. Недостаточная изученность радикальной прививки виниловых мономеров на полибутиадиен (ПБ) связана прежде всего с трудностью отделения насыщенных боковых цепей от непредельной основы. Существует несколько способов разрушения каучука в привитых сополимерах [2–8]. Однако одни из них не обеспечивают избирательности процесса, так как при деструкции полибутиадиена затрагиваются и насыщенные привитые цепи, что приводит к заниженным значениям их ММ [2–5]. При применении других [6–8], предполагающих добавление бензальдегида (БА) для защиты боковых ветвей, каучуковая основа разрушается не полностью в результате эпоксидирования части двойных связей бензоильными радикалами [9], что приводит к образованию нерастворимых продуктов. Ранее [10] нами была показана необходимость строгой дозировки защитных агентов. Определено, что при окислении гидроперекисью изопропилензола при комнатной температуре оптимальным является соотношение 10 мл БА на 1 г ПБ, а при 353° К – 30 мл БА на 1 г ПБ.

Цель настоящей работы – дальнейшее усовершенствование методики окислитель-

ного расщепления непредельной основы в привитом сополимере и проверка защитных свойств различных агентов, обеспечивающих получение истинных значений ММ привитых ПС-ветвей.

Привитый сополимер выделяли из образцов ударопрочного ПС методом селективного растворения [11]. После разрушения каучуковой основы определение ММ по листириола проводили вискозиметрически, ММР — методом ГПХ на хроматографе GPC-501 фирмы «Waters» [12].

Методика выделения привитых ветвей заключалась в следующем. К навеске сополимера, выдержанной в бензole в течение 1 сут, добавляли при комнатной температуре гидроперекись и катализатор (0,1%-ный раствор тетроксида осмия в бензole), а также защитный агент. В качестве окислителя использовали гидроперекись изопропилбензола (ГПИ) или изопропилциклогексилбензола (ГПИЦБ), рекомендованную в работе [8]. Количество защитного агента, добавляемого лишь в случае ГПИ, варьировали в зависимости от выбранных условий окисления (таблица). Через 5 ч

### Влияние условий окисления на значения $\bar{M}_v$ привитых ветвей

Условия окисления	Соотношение объем добавок : количество ПБД, мл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	Содержание эпоксигрупп, %
ГПИЦБ	0	3,4	0,7
ГПИ, БС	15	2,9	—
ГПИ, БА	10	3,0	—
ГПИ, БА *	30	2,9	—
ГПИ	0	3,0	0
ГПИ, БС	5	3,1	0
	15	3,4	0
	40	3,4	0
ГПИ, БА	10	3,4	—
	40	3,8	0,8
	75	Нерастворим	Нерастворим

\* Окисление проводили при 353 К.

привитой ПС из полученного прозрачного раствора высаждали спиртом (лучше метиловым), отфильтровывали, высушивали в вакууме до постоянного веса и анализировали.

В настоящей работе проверена возможность применения для защиты привитых цепей бензилового спирта (БС), который, согласно работе [13], оказывает наибольшее замедляющее действие на окислительную деструкцию ПС в присутствии гидроперекиси изопропилбензола. На модельных смесях ПС с ПБ было установлено, что для предотвращения разрыва углерод-углеродных связей в макромолекулах ПС при окислении в присутствии каучука достаточно добавить 15 мл БС на 1 г ПБ.

Идентичность значений  $\bar{M}_v$  привитого ПС при окислении сополимера в этих условиях, оптимальных для БА (таблица), свидетельствует о возможности использования БС в качестве защитного агента. При этом наблюдается лучшая по сравнению с БА воспроизводимость полученных результатов. Кроме того, некоторое увеличение концентрации спирта не приводит к образованию эпоксидов в цепи эластомера (определение содержания эпоксигрупп проводили по методике [14]), что позволяет при анализе не придерживаться строгой дозировки БС. Это очень важно, так как не всегда в навеске сополимера точно известно количество ПБ.

На рис. 1 приведены результаты ГПХ-анализа ММР привитого ПС, выделенного окислением различными способами. При исследовании свежеприготовленных растворов в случае окисления ГПИЦБ и добавок БА на хроматограммах появляется максимум в области малых удерживаемых объемов, который свидетельствует о наличии в пробе молекул с большим гидродинамическим радиусом. Происхождение таких молекул может быть связано с процессами эпоксидирования, в результате которых каучук полностью не разрушается и частично остается связанным с привитыми цепями.

Эти же растворы полимеров были проанализированы на гель-хроматографе через 6 и 12 сут. Результаты представлены на рис. 2. С увеличением времени выдержки растворов весовая доля пика I в полной хроматограмме и значения  $\bar{M}_v$  и  $\bar{M}_n$ , рассчитанные по максимуму II, возрастают, вероятно, вследствие частичного взаимодействия эпоксидных групп при неполном разрушении ПБ.

В случае БС (рис. 1 и 2) для свежеприготовленного раствора максимум I отсутствует. Бимодальность появляется при анализе пробы через несколько суток, при этом весовая доля пика I в ~5 раз меньше соответствующей величины для образца, окисленного ГПИЦБ. Значения ММ при применении БС практически не зависят от времени выдержки растворов. Необходимо подчеркнуть, что в отличие от средневязкостных значений  $\bar{M}_v$  [10], как видно из рис. 2, б, величины  $\bar{M}_v$  и  $\bar{M}_n$ , рассчитанные по максимуму II при анализе свежеприготовленных растворов, хорошо согласуются между собой независимо от способа окисления.

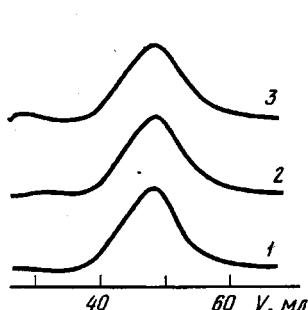


Рис. 1

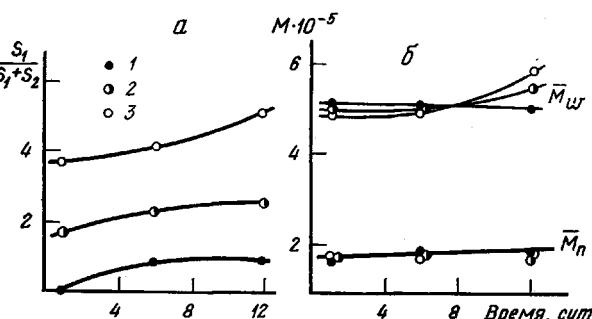


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы привитых ветвей при окислении сополимера БС (1), БА (2) и ГПИЦБ (3)

Рис. 2. Влияние времени выдержки анализируемых растворов привитого ПС, выделенных окислением в присутствии БС (1), БА (2) и ГПИЦБ (3), на изменение весовой доли максимума I (а) и на значения  $\bar{M}_v$  и  $\bar{M}_n$ , рассчитанные по максимуму II (б)

Таким образом, использование метода ГПХ для анализа привитого ПС позволяет получать истинное значение ММР и устранять влияние неполноты разрушения двойных связей ПВ путем графического фракционирования хроматограмм на два максимума. Применяемый при этом метод разрушения непредельной основы в привитом сополимере должен обеспечивать защиту боковых ветвей от деструкции. Если проводить вискосиметрическое определение  $\bar{M}_v$ , то в качестве защитного агента лучше использовать бензиловый спирт, добавляя 15-20 мл спирта на 1 г ПВ, содержащегося в гель-фракции. Окисление следует проводить при комнатной температуре в течение 5 ч при следующих соотношениях реагентов: на 1 г ПВ 40 мл гидроперекиси изопропилбензола, 5 мл катализатора (0,1%-ного раствора  $\text{OsO}_4$  в бензole).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Kranz D., Morbitzer L., Ott K. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 58, S. 243.
- Kolthoff I. M., Lee T. S., Mairs M. A. J. Polymer Sci., 1947, v. 2, № 1, p. 199.
- Schuster H., Hoffman M., Dinges K. Angew. Makromolek. Chemie, 1969, B. 9, S. 35.
- Barnard O. J. Polymer Sci., 1956, B. 22, № 1, S. 213.
- Mori J., Minoura J., Jimoto M. Die Makromolek. Chem., 1958, v. 25, № 1/2, p. 1.
- Locatelli J. L., Riess G. Angew. Makromolek. Chem., 1972, v. 26, p. 117.
- Hubin-Eschger P. Angew. Markomolek. Chem., 1972, v. 26, p. 107.
- Методы исследования ударопрочных пластиков/Под ред. Гольперина В. М. Л.: Химия, 1975, с. 76.
- Хаакинс Э. Д. Э. Органические перекиси, их получение и реакции. М.-Л.: Химия, 1964, с. 536.
- Енальев В. Д., Носкова Н. А., Шмелева О. П., Кузнецов А. А. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Донецк. Деп. № 636ХП-82.
- Minoura J., Mori J., Jimoto M. Die Makromolek. Chem., 1957, v. 24, № 1, p. 205.
- Будгов В. П., Подосенова Н. Г., Беляев В. М., Сульженко Л. Л. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 36.
- Залевская Н. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органической химии и углехимии, 1981. 23 с.
- ГОСТ 12497-78.

Донецкий государственный  
университет

Поступила в редакцию  
15.X.1982

#### METHOD OF OXIDATIVE SPLITTING OF UNSATURATED MATRIX IN GRAFT COPOLYMERS OF HIGH-IMPACT POLYSTYRENE

*Yenal'ev V. D., Noskova N. A., Shmeleva O. P.,  
Podosenova N. G.*

#### Summary

The method of separation of saturated side branches from graft copolymer of styrene with polybutadiene has been improved. The oxidation of gel fraction separated from high-impact PS is proposed to be performed in the presence of benzyl alcohol providing besides the entire decomposition of rubber basis the protection of PS chain from degradation. Molecular mass characteristics of grafted chains are determined by GPC and viscosimetry methods.