

УДК 541(64+127).547.538.141

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА  
С ДИВИНИЛАДИПИНАТОМ**

**Задонцев Б. Г., Нерозник В. Г., Василова О. И.,  
Новикова Т. В., Кузнецова С. И., Зайцев Ю. С.**

Исследована радикальная сополимеризация стирола с дивиниладипинатом в бензольном растворе при 348 К, инициируемая перекисью бензоила. Кинетической особенностью изучаемой системы является двухстадийный характер процесса. На первой стадии реакция протекает с автоторможением, приводящим к «запределиванию» процесса при неполной конверсии, глубина которой зависит от состава исходной мономерной смеси. На второй стадии наблюдается автоускорение, сопровождающееся образованием пространственно-спицых сополимеров. Изучены состав и структура сополимеров, полученных при различных конверсиях и исходном соотношении мономеров. Показано, что на первой стадии образуются реакционноспособные линейные сополимеры с «подвещенными» двойными связями, которые могут представлять практический интерес для разработки полимер-олигомерных композиционных материалов.

Сополимеризация стирола с полифункциональными мономерами и олигомерами представляет интерес как один из методов получения практически важных пространственно-спицых полимеров и композиционных материалов на их основе. Так, например, широкое применение в технике находят сополимеры стирола с дивинилбензолом [1], олигоэфирмалеинатами [2], эпоксиакрилатами [3] и другими полифункциональными соединениями.

Цель настоящей работы — изучение сополимеризации стирола с дивиниладипинатом (ДВА) — одного из перспективных методов получения линейных сополимеров с остаточной ненасыщенностью.

**Исходные вещества.** ДВА (т. кип. 378 К/0,53 кПа,  $n_D^{20}$  1,4530, бромное число — найдено: 160,5 г Br/100 г, вычислено: 161,4 г Br/100 г) синтезировали путем перевинилирования адициновой кислоты винилацетатом [4] и очищали многократной фракционной перегонкой под вакуумом. Стирол имел следующие характеристики: т. кип. 321 К/2,67 кПа,  $n_D^{20}$  1,5469, бромное число — найдено: 152,1 г Br/100 г, вычислено: 153,4 г Br/100 г. Перекись бензоила очищали двукратным переосаждением из хлороформа метанолом.

Сополимеризацию проводили при  $348 \pm 0,1$  К в запаянных ампулах в атмосфере аргона. В качестве инициатора использовали перекись бензоила (1 мол.%), а в качестве растворителя — бензол (20 вес.%).

Степень превращения смеси мономеров в полимер определяли гравиметрически. Через определенные промежутки времени реакцию прерывали быстрым охлаждением соответствующих ампул. Образующийся сополимер высаждали метанолом и для более полного удаления непрореагировавших мономеров дважды переосаждали метанолом из 1-2%-ного раствора в хлороформе. Спичевые сополимеры измельчали, и непрореагировавшие мономеры экстрагировали метанолом до их полного удаления (прибавление воды к экстракту при длительном стоянии не дает помутнения). Выданные продукты сушили до постоянного веса под вакуумом при комнатной температуре. Состав растворимых сополимеров определяли методом ПМР-спектроскопии. Для записи ПМР-спектров готовили 5%-ные растворы сополимеров в дейтерированном хлороформе. Спектры записывали при помощи ЯМР-спектрометра BS-467 (60 МГц) при комнатной температуре. Содержание стирола  $m_1$  (мол. доли) в сополимере рассчитывали по формуле

$$m_1 = \frac{8A_\Phi}{5 \sum A_i},$$

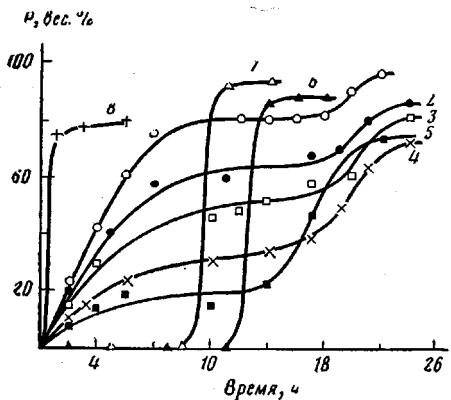


Рис. 1

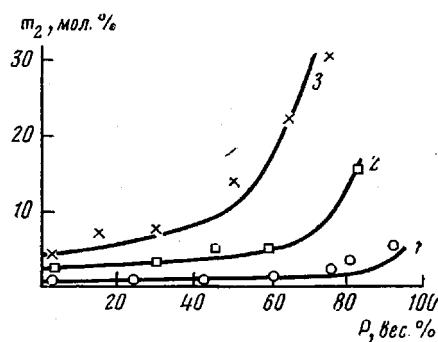


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода сополимера  $P$  от продолжительности сополимеризации стирола с ДВА. Содержание ДВА в исходной мономерной смеси 10 (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4), 60 (5), 70 (6), 90 (7) и 100 мол. % (8)

Рис. 2. Зависимость состава сополимеров от глубины реакции. Содержание ДВА в исходной мономерной смеси 10 (1), 30 (2) и 50 мол. % (3). Точки — экспериментальные данные, кривые — расчетные значения

где  $A_{\Phi}$  — площадь сигнала протонов фенильного кольца,  $\sum A_i$  — сумма площадей всех сигналов в спектре.

Состав нерастворимых спиртных сополимеров определяли по результатам элементного анализа, содержание непрореагировавших двойных связей в сополимере — методом ИК-спектроскопии, используя для анализа полосы поглощения двойной связи ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ) и карбонильной группы ( $1745-1760 \text{ см}^{-1}$ ) в качестве внутреннего стандарта. Степень остаточной ненасыщенности ДВА-звеньев  $R$  рассчитывали как отношение оптических плотностей соответствующих полос поглощения в сополимере и в исходном ДВА

$$R = \left( \frac{D_{C=C}}{D_{C=O}} \right)_c / \left( \frac{D_{C=C}}{D_{C=O}} \right)_{\text{ДВА}}$$

Поскольку в сополимере полоса поглощения карбонильной группы имеет форму дублета, для анализа использовали интегральные интенсивности полос, которые находили планиметрированием. Спектры записывали на спектрофотометре UR-20.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сополимеризации стирола с ДВА. С увеличением исходной концентрации ДВА начальная скорость реакции понижается и при его содержании 70 мол. % появляется индукционный период, продолжительность которого сокращается при дальнейшем увеличении концентрации ДВА.

Другой характерной особенностью рассматриваемой системы является «запределивание» реакции при неполной конверсии (плато на кинетических кривых), величина которой тем ниже, чем больше ДВА в исходной смеси. При его концентрации 70 мол. % и выше мономерная смесь попадает в область плато уже при нулевой конверсии, что проявляется в виде индукционного периода.

Таблица 1

Экспериментальные данные для расчета констант сополимеризации стирола ( $M_1$ ) с ДВА ( $M_2$ )

Состав исходной мономерной смеси, мол. %		Выход сополимера, %	Состав сополимера, мол. %	
$M_1$	$M_2$		$m_1$	$m_2$
90	10	3,0	99,45	0,55
80	20	2,5	98,79	1,21
70	30	4,0	97,87	2,13
60	40	2,5	96,82	3,18
50	50	3,3	95,32	4,68
40	60	3,0	93,24	6,76

После стадии торможения реакции наблюдается вторая стадия, которая начинается с автоускорения процесса и заканчивается образованием пространственно-сплитых сополимеров.

Эти кинетические закономерности могут быть объяснены исходя из различной реакционной способности мономеров и соответствующих им свободных радикалов. В табл. 1 приведены данные, позволившие аналитическим методом [5] определить константы сополимеризации, которые оказались равными  $r_1=20,06\pm 0,16$  для стирола и  $r_2=0,034\pm 0,017$  для ДВА. При этом следует иметь в виду, что реакционная способность молекулы ДВА представляет собой сумму активностей обеих его функциональных групп. Относительную активность одной функциональной группы можно найти, если исходную концентрацию ДВА выразить в мольных процентах его функциональных групп. В этом случае константы сополимеризации будут соответственно равны  $r'_1=40,12\pm 0,32$  и  $r'_2=0,017\pm 0,008$ . Значения  $r'_1$  и  $r'_2$  близки к лит. данным [6] для системы стирол — винилметиладипинат ( $49,5\pm 0,7$  и  $0,02\pm 0,01$ ). Такое сходство полученных результатов обусловлено, вероятно, тем, что каждая из функциональных групп ДВА вследствие относительно большого расстояния между ними ведет себя как изолированная.

При добавлении небольших количеств ДВА к стиролу происходит в основном полимеризация последнего, так как полимерные радикалы, оканчивающиеся стирольными и ДВА-звеньями, соответственно в 20,06 ( $r_1$ ) и 29,4 ( $1/r_2$ ) раза быстрее реагируют со стиролом, чем с ДВА. В ходе реакции состав мономерной смеси обогащается ДВА, и на определенной стадии достигается такое соотношение мономеров, которое соответствует минимальной скорости полимеризации. В этих условиях малоактивные стирольные радикалы медленно реагируют как с ДВА вследствие его низкой активности, так и со стиролом по причине его низкой концентрации. Торможение реакции преодолевается на второй стадии по мере накопления в реакционной смеси более активных ДВА-радикалов.

Кинетические особенности сополимеризации и найденные значения относительных активностей стирола и ДВА свидетельствуют о склонности рассматриваемой системы к последовательной полимеризации. Как видно из рис. 2, в широком интервале составов мономерной смеси и глубин превращения образующиеся сополимеры более чем на 90 мол. % состоят из стирольных звеньев. При этом состав сополимера на начальных стадиях изменяется незначительно и только при больших глубинах превращения, когда происходит достаточно полное исчерпание стирола, наблюдается резкое увеличение содержания ДВА в сополимере, что соответствует второй стадии реакции. Такая зависимость состава сополимера от степени превращения может быть предсказана исходя из относительных активностей мономеров. Расчет состава сополимеров, полученных при различных конверсиях, можно выполнить по методу [7], исходя из значений  $r_1$  и  $r_2$  и состава мономерной смеси. Как видно из рис. 2, теоретические кривые хорошо соответствуют экспериментально найденным данным.

**Таблица 2**  
**Распределение мономерных звеньев в макромолекулах**  
**некоторых начальных сополимеров стирола ( $M_1$ ) с ДВА ( $M_2$ )**

$M_1$ , %	$M_2$	Вероятность образования различных связей в сополимере, %			Средняя длина мономерных блоков	
		$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2}$	$f_{M_2-M_2}$	$\bar{L}_{M_1}$	$\bar{L}_{M_2}$
90	10	98,90	1,10	0,00	181,5	1,004
80	20	97,56	2,43	0,01	84,2	1,008
70	30	96,37	3,60	0,02	54,5	1,013
60	40	93,70	6,23	0,07	34,1	1,022
50	50	90,79	9,05	0,45	21,1	1,034
40	60	86,70	12,97	0,33	14,3	1,051

Относительные активности мономеров определяют не только кинетические закономерности сополимеризации и состав образующихся сополимеров, но и структуру последних. В табл. 2 приведены вероятности образования различных структур в некоторых начальных сополимерах, рассчитанные по методу [8]. Из таблицы видно, что даже при содержании ДВА в исходной смеси более 50 мол. % в молекулу сополимера он внедряется в виде единичных звеньев. Средняя длина ПС-блоков изменяется от 180 до 14 единиц в зависимости от состава исходной мономерной смеси. При этом, как видно из рис. 3, на котором приведены рассчитанные по методу [8] функции внутримолекулярного распределения ПС-блоков по размеру, с уменьшением исходной концентрации ДВА в реакционной смеси полидисперсность стирольных последовательностей возрастает. Так, например, при концентрации ДВА 20 мол. % в макромолекулах образующе-

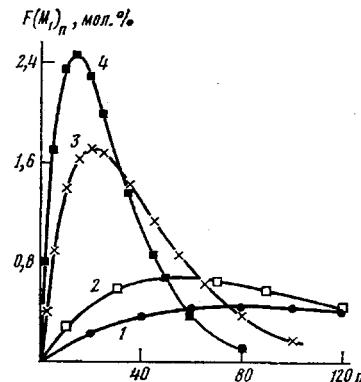


Рис. 3

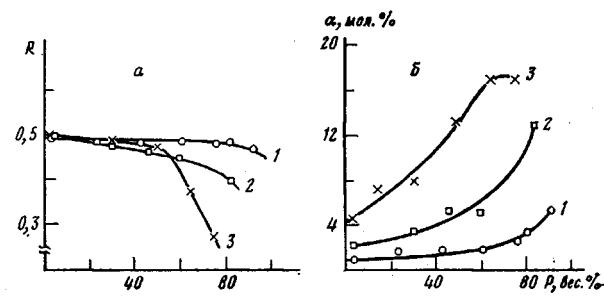


Рис. 4

Рис. 3. Внутримолекулярное распределение ПС-блоков по размеру в некоторых начальных сополимерах стирола с ДВА. Содержание ДВА в исходной мономерной смеси 20 (1), 30 (2), 50 (3) и 60 мол. % (4).  $F(M_1)_n$  – количество блоков в сополимере,  $n$  – число мономерных звеньев в блоке

Рис. 4. Зависимость  $R$  (а) и  $\alpha$  (б) от глубины реакции. Содержание ДВА в исходной мономерной смеси 10 (1), 30 (2) и 50 мол. % (3)

гося сополимера присутствуют практически с равной вероятностью ПС-блоки с числом мономерных единиц от 20 до 120 и выше.

Сополимеризация моно- и дивинильных мономеров на определенной стадии приводит к образованию спиральных сополимеров. Точка гелеобразования зависит от концентрации дивинильного мономера и его химической природы [9]. Вследствие низкой активности ДВА при сополимеризации со стиролом сшивание происходит при глубоких степенях превращения. На начальных стадиях процесса образуются сополимеры с остаточной ненасыщенностью в виде «подвешенных» двойных связей ДВА. В ИК-спектрах таких сополимеров присутствует полоса поглощения, соответствующая непрореагировавшей двойной связи  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , а также дублет, образованный полосами равной интенсивности при  $1745$  и  $1760 \text{ cm}^{-1}$ , которые принадлежат карбонильным группам, расположенным рядом с подвешенной и раскрытым двойной связью соответственно. На рис. 4, а приведена зависимость степени остаточной ненасыщенности звеньев ДВА  $R$  от глубины превращения мономерной смеси. Величина  $R$  равна доле двойных связей ДВА, которая осталась непрореагировавшей после внедрения молекулы в состав сополимера. В широком интервале глубин превращения для различных мономерных смесей  $R$  сохраняет значение, близкое к 0,5. Это означает, что в данных условиях в реакции принимает участие преимущественно одна двойная связь ДВА с образованием линейного сополимера. После достижения определенной глубины превращения  $R$  начинает быстро снижаться. Сравнение рис. 4, а и 1 позволяет сделать вывод о том, что быстрый расход подвешенных двойных связей начинается на второй стадии реакции, когда в основном происходит полимеризация ДВА, включающая также ненасыщенные группы сополимера.

На рис. 4, б приведена зависимость доли мономерных звеньев, содержащих подвешенные двойные связи  $\alpha$  от глубины реакции. Очевидно, что  $\alpha=2Rm_2$ . Как следует из рис. 4, б, содержание ненасыщенных звеньев в сополимере возрастает практически на всех стадиях реакции. Это связано с тем, что понижение степени остаточной ненасыщенности ДВА-звеньев на глубоких стадиях компенсируется быстрым увеличением их содержания в сополимере.

Таким образом, формирование сополимера в системе ДВА — стирол протекает в две стадии, на первой из которых, продолжающейся от начала реакции до первого плато на кинетической кривой, происходит образование линейных сополимеров с подвешенными двойными связями. На второй стадии, отделенной от первой достаточно большим промежутком времени, когда реакция заторможена, происходит сплавление образовавшихся на первой стадии продуктов и сополимер приобретает пространственное строение. Разделение во времени указанных стадий позволяет использовать данный процесс для получения линейных сополимеров с боковыми двойными связями. Такие сополимеры могут иметь практическое значение при разработке полимер-олигомерных компаундов [10], поскольку будут обеспечивать совместное отверждение олигомерной и полимерной составляющей с образованием более однородных пространственно-сплитых структур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лейкин Ю. А. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, с. 695.
2. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полизэфиры. М.: Химия, 1977, с. 12.
3. Задонцев Б. Г., Барановский Л. А., Барановская Н. Ф. Эпоксиакриловые смолы. Сер. Эпоксидные смолы и материалы на их основе. (Обзорн. информ.). М.: НИИТЭХИМ, 1981, с. 3.
4. Шостаковский М. Ф., Шур А. М., Филимонов Б. Ф. Ж. прикл. химии, 1957, т. 30, № 5, с. 816.
5. Езриелев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 8, с. 1670.
6. Фрейдлин Г. Н., Адамова М. Н. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 7, с. 1531.
7. Meyer V. E. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 8, p. 2843.
8. Гиндин Л. М., Абкин А. Д., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1947, т. 56, № 2, с. 177.
9. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 165.
10. Berlin A. A., Mezhikovskii S. M. Pure and Appl. Chem., 1979, v. 51, № 12, p. 2345.

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
17.XII.1982

Донецкий государственный  
университет

#### KINETIC REGULARITIES OF SYNTHESIS AND FEATURES OF STRUCTURE OF COPOLYMERS OF STYRENE WITH DIVINYLDIPIATE]

Zadontsev B. G., Neroznik V. G., Vasilova O. I.,  
Novikova T. V., Kuznetsova S. I., Zaitsev Yu. S.

#### Summary

The radical copolymerization of styrene with divinyladipate in benzene solution initiated by benzoyl peroxide at 348 K has been studied. This process has the two-stage character. On the first stage the reaction proceeds with autoretardation resulting in «limitation» of the process at uncomplete conversion depending on the composition of initial monomer mixture. On the second stage the autoacceleration is observed being accompanied by formation of three-dimensional crosslinked copolymers. The composition and structure of copolymers synthesized at various conversions and initial monomers ratios have been studied. On the first stage the reactive linear copolymers with «suspended» double bonds are shown to be formed being of practical interest for development of polymer-oligomer compositional materials.