ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № 6

УДК 541(64+24):547.253.4

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ Li-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БЕНЗОЛЕ

Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Левенгаген Е. Н., Пальчик Р. И.

Исследована ширина ММР полистирола, полученного под действием вторичного бутиллития и олигостириллития в бензоле при различных концентрациях мономера и инициатора. Показано, что расширение ММР с ростом ММ образцов связано с наличием в исследованной системе реакции передачи цепи на мономер, протекающей с константой переноса $\sim 10^{-4}$.

Полимеризация под действием Li-органических соединений считается классическим примером полимеризации, протекающей по механизму «живых» цепей, и соответственно должна приводить к получению полимеров с узким ММР. Действительно, в последние годы в литературе опубликован ряд работ [1—3], в которых при высокой степени чистоты систем и хорошем перемешивании были получены практически монодисперсные образцы ПС чрезвычайно высокой ММ ($\sim 10^7$). Во всех описанных случаях растворителем служил ТГФ, а инициатором олигостириллитий (ОСЛ).

Образование полимеров с заметной шириной ММР в системах с Li-органическими инициаторами объясняют обычно недостаточной чистотой реактивов или малой скоростью инициирования. Вместе с тем работ, посвященных систематическому исследованию причин расширения ММР в каких-либо конкретных полимеризационных системах с Li-органическими инициаторами, в литературе найти не удалось.

В настоящей работе с целью выяснения природы побочных реакций, приводящих к расширению ММР полистирола в ароматических растворителях, было исследовано ММР образцов ПС, полученных в бензоле в широком интервале ММ, концентраций мономера, инициатора и конверсий.

Инициатором служил вторичный бутиллитий или ОСЛ, синтезированный под действием вторичного бутиллития, с числом звеньев 8–10 [4]. Полимеризацию проводили при 20° в цельнопаяных стеклянных дилатометрах, предварительно вакуумированных до $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ Па. Концентрацию инициатора оценивали по УФ-спектру. Бензол и стирол дважды ректифицировали на колонке с эффективностью 60 теоретических тарелок и сушили в вакууме прокаленным гидридом кальция с одновременным дегазированием. Бензол сушили раствором ОСЛ и хранили в ампулах с перегородкой. Окончательную осушку стирола осуществляли форполимеризацией в бензоле под действием ОСЛ с последующей переконденсацией бензола и стирола в ампулу с перегородкой. Дозировку мономера и растворителя проводили в цельнопаяных системах. Концентрации инициатора и мономера составляли $\leqslant 10^{-4}$ и $\sim 0{,}2$ моль/л соответственно. Схема установки для полимеризации приведена на рис. 1. После отпаивания прибора для синтеза ПС от вакуумной линии по перетяжке *1* реакционный сосуд *2* и ампулы *3* и *4* промывали раствором инициатора ([ОСЛ]$=10^{-3}$ моль/л), взятого в избытке; последний сливали назад в ампулу *5*.

В мерную ампулу *4* отливали необходимое для синтеза количество инициатора и, заморозив его твердой углекислотой, промывали сосуд *2* и ампулы *3* бензолом, переконденсируя его из ампулы *5* и выливая обратно. Инициатор разбавляли до нужной концентрации, переконденсируя бензол из ампулы *5*. Для окончательной досушки стирола ОСЛ его раствор в бензоле переводили из ампулы *6* в *5*, разбивая перегородку *7*, а затем переконденсировали мономер в сосуд *2* и отпаивали ампулу *5* по перетяжке *8*. При изучении конверсионного хода ММР образцов после смешива-

ния всех компонентов в сосуде *2* рассчитанные количества смеси отливали в мерные ампулы *3* (в ряде опытов вместо одной из ампул использовали дилатометр для оценки скорости полимеризации), где и проводили процесс. Перед высаживанием полимера в метанол раствор дезактивировали, вводя *трет*-бутиловый спирт (перегородки *9*).

Ширина ММР образцов характеризовалась как по данным ГПХ, так и по отношению M_w/M_n, определенных абсолютными методами; M_w измеряли методом светорассеяния, M_n – методом осмометрии.

Измерения светорассеяния проводили на фотогониодиффузометре «Fica-50 000» в вертикально-поляризованном свете при $\lambda=546$ ммк. Прибор калибровали по бензолу, принимая величину $R_{Vu}=22\cdot10^{-6}$ см$^{-1}$.

Растворы и растворители обеспыливали фильтрованием через ультратонкие фильтры. Асимметрия растворителя не превышала 1,03. На основании полученных значений M_w и измерений характеристической вязкости [η] была построена зависимость $[\eta]=f(M_w)$ в толуоле при 25°, которая с учетом поправки на ширину высокомолекулярных образцов [5] соответствует уравнению $[\eta]=1{,}47\cdot10^{-4}\cdot M^{0{,}703}$. Полученное уравнение находится в хорошем согласии с результатами других авторов [6–8].

Осмотические измерения проводили на осмометре «Wescan 230» в толуоле. Гель-хроматограммы были получены на хроматографе «Waters GPC-200» с системой стандартных фирменных колонок 10^6, 10^5, 10^4, 10^3 Å в толуоле при скорости элюирования ≤1 мл/мин и концентрации проб $(0{,}08–0{,}15)\cdot10^{-2}$ г/мл. Калибровку прибора проводили по стандартам фирмы «Waters».

Значения средних ММ рассчитывали с учетом приборного уширения. При этом функцию приборного уширения представляли в виде свертки нормального распределения Гаусса и экспоненты, а параметры ее находили повторным хроматографированием отобранных из гель-хроматографа частей узкой фракции (бифракций). Если хроматограммы бифракции и исходной фракции не различались, считали, что достигнут предел разделяющей способности прибора и полученные кривые описывают в чистом виде функцию приборного уширения [9].

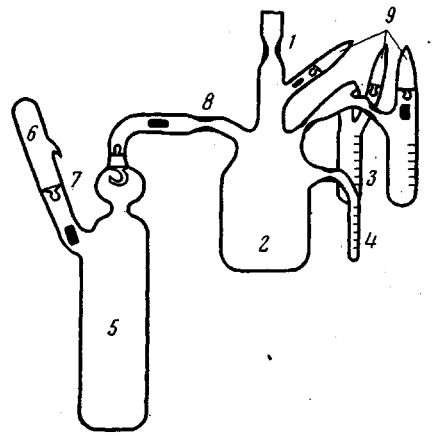

Рис. 1. Схема полимеризационной установки. Пояснения в тексте

Молекулярно-массовые характеристики и условия получения исследованных образцов представлены в таблице. Видно, что значения M_n и M_w, определенные абсолютными методами и методом ГПХ, хорошо совпадают между собой во всем интервале ММ. Так как можно было полагать, что при определении их соотношения погрешность метода ГПХ несколько меньше, в таблице и рисунках использованы именно эти значения.

Полученные результаты несомненно указывают на наличие в исследованной системе реакций переноса, так как по мере увеличения расчетной ММ ($M_т=(m_0/n_0)m_g$, где m_0 и n_0 – концентрации мономера и инициатора; m_g – молекулярная масса мономерного звена) экспериментальные значения M_n все больше отклоняются от нее в сторону уменьшения, так что для наибольшего значения $M_т=7{,}8\cdot10^6$ (образец 25) отношение $M_т/M_n$ равно 8,5. Фактически при значениях $M_n\approx10^6$ процесс становится стационарным и дальнейшее увеличение $M_т$ не приводит к увеличению M_n и M_w. Коэффициент полидисперсности образцов при этом близок к двум, а ММР, найденное из хроматограмм, практически соответствует наиболее вероятному ($M_z/M_w=1{,}5$).

В литературе последних лет имеется ряд теоретических исследований ММР, образующихся в результате различных реакций переноса [10–14]. Сопоставление экспериментальных данных с результатами этих работ позволяет сделать вывод о природе реакций переноса, имеющих место в исследуемом процессе.

В частности, рядом характерных особенностей отличаются закономерности процесса переноса на мономер в связи с тем, что такой процесс обеспечивает постоянство соотношения скоростей роста и переноса в течение всей реакции.

Так, из работы [10] следует, что зависимость $M_т/M_n$ от $M_т$ для реак-

Условия получения и молекулярные характеристики полимеров

Опыт, №	$n_0 \cdot 10^4$, моль/л	m_0, моль/л	$M_т \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$		$M_w \cdot 10^{-3}$		$\frac{M_w}{M_n}$ (ГПХ)	$\frac{M_т}{M_n}$
				осмометрия	ГПХ	светорассеяние	ГПХ		
1	179,0	0,88	5,1	–	5,2	5,3	5,2	1,00	0,98
2	81,7	0,68	8,7	7,0	7,8	7,3	8,0	1,03	1,11
3	66,8	0,96	15	13,7	14,5	14,5	15,2	1,05	1,08
4	27,5	0,80	30	22,0	19,5	24,5	22,0	1,12	1,02
5	24,5	0,96	41	31,0	29,0	33,5	31,0	1,07	1,40
6	16,5	0,79	50	43,0	35,0	38,0	38,2	1,09	1,40
7	14,7	1,12	79	108	111	110	126	1,13	0,72
8	11,2	0,97	90	–	95	96	105	1,09	0,97
9	11,2	1,03	96	109	107	118	120	1,08	0,88
10	10,5	1,03	102	86	82	86	90	1,10	1,32
11	3,7	0,46	129	–	116	140	132	1,12	1,12
12	2,7	0,45	173	130	111	180	131	1,17	1,02
13	3,7	0,96	270	290	–	333	–	–	–
14	–	–	–	290	312	497	475	1,52	–
15	–	–	–	310	302	500	465	1,54	–
16 *(100)	0,2	0,16	833	415	437	700	740	1,70	1,90
16 *(10)	0,2	0,16	–	–	60	–	66	1,10	–
16 *(20)	0,2	0,16	–	–	120	–	138	1,15	–
17 *(100)	0,2	0,17	885	440	424	590	640	1,51	2,09
17 *(40)	0,2	0,17	–	–	225	286	260	1,15	–
18	–	–	–	490	503	900	816	1,62	–
19	0,2	0,18	935	675	630	1230	1112	1,78	1,48
20	1,0	1,00	1040	–	526	–	856	1,63	1,98
21	1,0	1,00	1040	–	408	–	608	1,49	2,55
22	0,1	0,15	1560	550	609	–	1360	2,23	2,57
23	0,07	0,17	2520	–	763	2710	2144	2,81	3,26
24 *(100)	0,4	2,00	5200	710	819	1540	1607	1,96	6,35
24 *(30)	0,4	2,00	–	370	373	625	583	1,56	–
25 *(100)	0,2	1,50	7800	900	930	2250	2250	2,42	8,40
25 *(25)	0,2	1,50	–	–	1060	1900	2080	1,96	–
25 *(40)	0,2	1,50	–	–	1220	2600	2515	2,04	–
25 *(50)	0,2	1,50	–	1100	1375	3000	2840	2,04	–

* В опытах, отмеченных звездочкой, пробы отбирали по ходу процесса; цифра в скобках соответствует конверсии мономера в %, при которой отбирали пробы. В остальных опытах конверсия мономера 100%.

ции переноса на мономер имеет линейный характер вида

$$\frac{M_т}{M_n} = P + \frac{M_т}{m_g}(1-P),$$

где P и $(1-P)$ – вероятности реакций роста и переноса. Это позволяет легко определить из наклона прямой константу переноса $\sigma=(1-P)/P$ (иначе, $\sigma=k_п/k_р$, $k_п$ и $k_р$ – константы скорости переноса и роста соответственно). С другой стороны, зависимость M_w/M_n от степени конверсии x имеет вид кривой с насыщением, а величина $1/M_n$ убывает с ростом конверсии пропорционально $1/x$ (либо остается постоянной при достижении стационарности) [11, 13]. Зависимость $M_w/M_n=f(M_n)$ также имеет специфический характер с пределом, равным 2 [11].

Полученные нами экспериментальные результаты представлены в виде зависимостей $(M_т/M_n)=f(M_т)$, $1/M_n=f(1/x)$, $M_w/M_n=f(x, M_n)$ на рис. 2–5.

Сплошные линии на рис. 3–5 представляют собой теоретические зависимости для процесса переноса на мономер. Видно, что общий характер зависимостей во всех случаях соответствует предсказаниям теории. Значение константы переноса, определенное из наклона прямой рис. 2, оказалось равным 10^{-4}.

Точки на рис. 3 удовлетворительно ложатся на теоретическую кривую [10, 12] при $\sigma=1{,}3\cdot10^{-4}$. Для этого же значения константы и значений $M_т$, соответствующих опытам 16, 17, 24 и 25, рассчитаны кривые на рис. 4 и 5. Таким образом и значения констант переноса, вычисленные из раз-

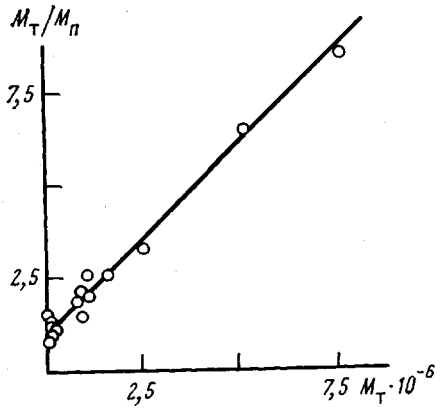

Рис. 2

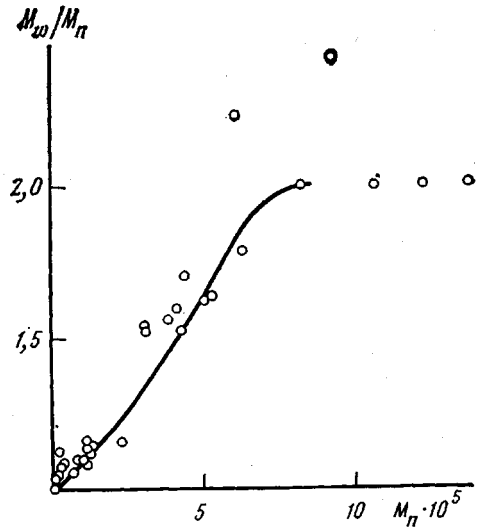

Рис. 3

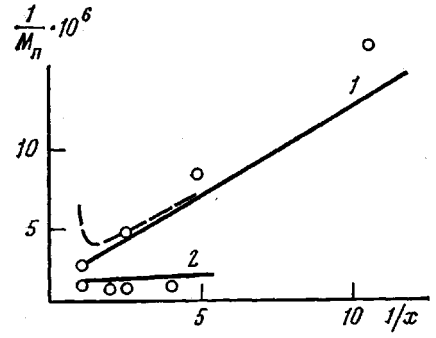

Рис. 4

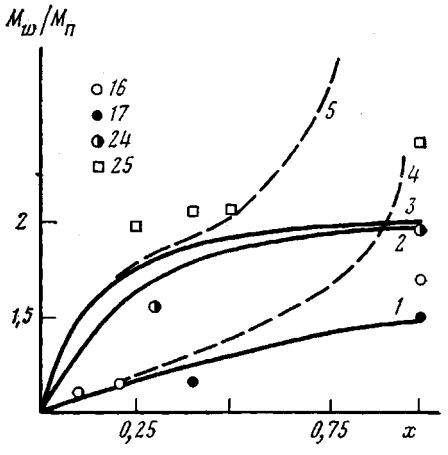

Рис. 5

Рис. 2. Зависимость между экспериментально найденной M_n и исходным отношением мономер: инициатор

Рис. 3. Зависимость ширины ММР от M_n. Точки – эксперимент, сплошная линия – теоретическая кривая для переноса на мономер при $\sigma=1{,}3 \cdot 10^{-4}$

Рис. 4. Зависимость M_n от конверсии. Точки – эксперимент; сплошные линии рассчитаны для переноса на мономер при $\sigma=1{,}3 \cdot 10^{-4}$ и $M_т=8{,}6 \cdot 10^5$ (*1*); $78 \cdot 10^5$(*2*); штриховая кривая – теоретическая зависимость для переноса на растворитель

Рис. 5. Зависимость ширины ММР от конверсии для образцов 16, 17, 24 и 25. Точки – эксперимент; сплошные кривые – теоретические зависимости для переноса на мономер при $\sigma=1{,}3 \cdot 10^{-4}$ и $M_т=8{,}6 \cdot 10^5$ (*1*); $52 \cdot 10^5$ (*2*); $78 \cdot 10^5$ (*3*); штриховые кривые (*4*, *5*) – теоретические зависимости для переноса на растворитель

личных экспериментальных данных в предположении о переносе на мономер, оказались достаточно близки между собой.

Для сравнения на рис. 4 и 5 штриховыми кривыми представлены случаи спонтанного переноса [13], для которого характерно непрерывное уменьшение скорости роста при постоянной скорости переноса (очевидно, что это условие справедливо и для случая переноса на растворитель). Соотношение скоростей роста и переноса при этом выбрано так, чтобы кривые совпадали при малых конверсиях, а значения $M_т$ те же, что и у кривых *1* и *3* соответственно.

Таким образом, можно, по-видимому, считать доказанным, что основной причиной расширения ММР в исследуемой системе является перенос на мономер с константой переноса $(1{,}0-1{,}3)\cdot 10^{-4}$.

Необходимо, однако, еще раз подчеркнуть, что такие же закономерности будут наблюдаться для любого процесса, в котором соотношение скоростей роста и переноса будет сохраняться постоянным.

Следует также отметить, что в некоторых случаях отклонения экспериментальных значений ММ от расчетных превышают ошибки эксперимента. Так, несколько отклоняются от расчетных кривых данные для всех проб образца 25, значителен разброс точек на рис. 3, завышена ширина ММР образцов 22, 23, 25—100, хотя их среднечисленные ММ соответствуют прямой рис. 2.

Расширение ММР за счет высоких значений M_w может объясняться реакциями переноса на полимер, проявляющимися для высокомолекулярных образцов, полученных при низких концентрациях инициатора и мономера, т. е. в условиях медленно протекающей полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fukuda M., Fukutomi M., Kato Y., Hashimoto T.* J. Polymer Sci., 1974, v. 12, № 5, p. 871.
2. *McIntire D., Fetters L. J., Slagowski E.* Science, 1972, v. 176, № 4038, p. 1041.
3. *Fujimoto T., Nagasawa M.* Polymer J., 1975, v. 7, № 3, p. 397.
4. *Меленевская Е. Ю., Згонник В. Н., Калниньш К. К.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 869.
5. *Kurata M., Tsunashima Y., Iwama M., Kamada K.* Polymer Handbook. N. Y.: Wiley Intersci., 1975, Ch. IV, p. 5.
6. *Outer P., Carr C. J., Zimm B. H.* J. Chem. Phys., 1950, v. 8, № 6, p. 830.
7. *Kurata M., Okamoto H., Iwama M., Abe M., Homma T.* Polymer J., 1972, v. 3, № 6, p. 739.
8. *Cowie J. M. G., Worsford D. J., Bywater S.* Trans. Faraday. Soc. 1961, v. 57, № 4, p. 705.
9. *Терентьева Л. М., Эренбург Е. Г., Карташева Г. Г., Поддубный И. Я.* В кн.: Тез. докл. на II Всесоюз. симп. по жидкостной хроматографии. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982.
10. *Litt M., Szwarc M.* J. Polymer Sci., 1960, v. 42, № 139, p. 159.
11. *Nanda V. S., Jain S. C.* Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 12, p. 1605.
12. *Nanda V. S.* Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, № 497, p. 949.
13. *Jain S. C., Nanda V. S.* Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 2, p. 137.
14. *Largo-Cabrerizo J., Guzman J.* Macromoleculas, 1979, v. 12, № 3, p. 526.

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

Поступила в редакцию 9.XI.1983

MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYSTYRENE SYNTHESIZED UNDER THE ACTION OF ORGANOLITHIUM COMPOUNDS IN BENZENE

Yeremina M. A., Erenburg Ye. G., Zgonnik V. N., Melenevskaya Ye. Yu., Levengagen Ye. N., Pal'chik R. I.

Summary

The width of MMD of polystyrene synthesized under the action of secondary butyl lithium and oligostyryl lithium in benzene has been studied for various concentrations of the monomer and initiator. An increase of the width of MMD of samples with increasing of MM is shown to be related with proceeding of the reaction of chain transfer to monomer having the rate constant $\sim 10^{-4}$.