

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Брятые сообщения

Том (Б) *XXIX*

1987

№ 10

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541(127+64):547.538.141

**ОТСУТСТВИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ГЕЛЕ
СТЕРЕОКОМПЛЕКСА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Лачинов М. Б., Гузеева Е. В., Зубов В. П., Кабанов В. А.

Известно, что накопление полимера в реакционной системе при гомофазной радикальной полимеризации в массе сопровождается формированием гелеобразной структуры, в результате чего наступает автоускорение реакции или гель-эффект. Представляло интерес выяснить, приведет ли к увеличению скорости полимеризации наличие в системе сетки из макромолекул иного химического состава нежели растущие цепи. С этой целью были получены гели стереокомплекса изо- и синдиотактического ПММА в растворе стирола.

Выдерживание 4-5%-ных растворов синдио- и изотактического ПММА в стироле, взятых в стехиометрических количествах, в течение суток приводит к образованию геля стереокомплекса подобно тому, как это происходит в бензольных или толуольных растворах [1-3]. Температурный интервал плавления гелей находится в области 35-45°. Ни один из полистереоизомеров ПММА, взятых в отдельности и растворенных в стироле, при указанных концентрациях гелей не образует.

Полимеризацию стирола в геле стереокомплекса инициировали дициклогексилпероксидикарбонатом при 31°, т. е. ниже температуры плавления гелей. Выход ПС за определенные промежутки времени определяли гравиметрически, а ММ — методом ГПХ. Для сравнения параллельно проводили полимеризацию в системе стирол — атактический ПММА.

Результаты кипетических измерений представлены на рисунке и в таблице. Видно, что заметного изменения выхода и ММ полистирола при

**Зависимость выхода и ММ полистирола при полимеризации стирола
в гелях стереокомплекса ПММА (31°)**

Состав реакционной смеси		Время полимеризации, ч	Выход ПС, %	$M \cdot 10^{-3}$
[ЦПК], моль/л	[ПММА], % (состав)			
0,1	4,5 (А : И = 2 : 1)	20	30,6	53
0,1	4,5 (С : И = 1 : 2)	20	27,0	30
0,1	4,5 (С : И = 1 : 1)	20	28,5	30
0,1	4,5 (С : И = 2 : 1)	20	23,4	34
0,1	4,5 (С)	20	27,1	53
0,1	0	20	24,0	27
0,01	4,5 (А : И = 2 : 1)	32	16,3	110
0,01	4,5 (А)	32	17,2	138
0,01	0	32	19,1	110
0,005	4,5 (А : И = 2 : 1)	45	—	550
0,005	4,5 (А)	45	—	480
0,005	0	45	10,5	430

Примечание. ЦПК — дициклогексилпероксидикарбонат; А, И и С — соответственно атактический, изо- и синдиотактический ПММА.

полимеризации в гелях в данном случае не наблюдается. Характерно, что полимеризация стирола сопровождалась появлением и увеличением мутности, обусловленной, вероятно, микрорасслоением систем в ходе полимеризации. Однако макроскопического расслоения с разрушением стереокомплекса при этом не происходит. По окончании реакции полное растворение реакционной смеси в бензоле (в хорошем растворителе для обоих полимеров) удавалось осуществить только при 50–60°, т. е. после плавления и разрушения стереокомплекса ПММА. Попытка избежать расслоения реакционных систем в ходе полимеризации добавлением общего растворителя (10 вес.% ДМФА или бензола) оказалась неэффективной.

Таким образом, в работе показано, что заранее образованная сетка стереокомплекса изо- и синдиотактического ПММА не приводит к увеличению скорости полимеризации стирола. Следовательно, существование в



Зависимость выхода ПС от времени реакции при полимеризации стирола при 31° ($[ЦПК]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л): 1 – стирол; 2 – стирол в присутствии 4,5% атактического ПММА; 3 – стирол в присутствии 4,5% стереокомплекса ПММА. Состав стереокомплекса А : И = 2 : 1

реакционной смеси сетки из макромолекул не является достаточным условием появления гель-эффекта. Это означает, что из-за термодинамической несовместимости растущих ПС-радикалов с ПММА, они не чувствуют сетки из чужеродных макромолекул, т. е. не образует с ней общих зацеплений.

Иными словами, инициирование, рост и обрыв ПС-цепей начинается как бы в автономных реакторах, которые представляют собой совокупность ячеек исходного геля, заполненных полимеризующимся мономером, при этом кинетические цепи не взаимодействуют со «стенками».

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu H. Z., Liu K. J. // Macromolecules. 1968. V. 1. P. 157.
2. Liquori A. M., Anzuno G. // Nature. 1965. V. 206. P. 358.
3. Kern W. // Makromolek. Chem. 1971. B. 145. S. 169.

Московский
государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
8.IV.1987