

© 1992 г. В. И. Колегов, Н. Е. Харитонова

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ РАЗВЕТВЛЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА

Изучена полимеризация бутилакрилата при 80°. Образование разветвленного и спирального полимера происходит при полимеризации в масле с добавками лаурилмеркаптана в количестве <0,5% и в растворе с содержанием толуола менее 10%. Образующийся полибутилакрилат имеет широкое ММР; низкомолекулярные фракции обусловлены уменьшением концентрации мономера с ростом конверсии, высокомолекулярные – образованием разветвленного полимера. На 1000 мономерных звеньев в молекулах полибутилакрилата приходится около трех узлов ветвления.

Полимеризация акрилатов, содержащих одну двойную связь, может сопровождаться образованием разветвленных макромолекул в результате передачи цепи на полимер [1], а также образованием спирального полимера. Последнее возможно вследствие обрыва растущих макрорадикалов по реакции рекомбинации, которая, по данным работы [2], преобладает при полимеризации акрилатов. Однако в литературе отсутствуют работы по изучению роста разветвленных молекул в процессе полимеризации акрилатов до гелеобразования. В связи с этим представляет интерес изучить формирование ММР при полимеризации бутилакрилата.

Полимеризацию бутилакрилата проводили в ампулах объемом 1,5 см<sup>3</sup> при 80° в масле с добавками лаурилмеркаптана и в толуоле. В качестве инициатора использовали пероксид бензоила (ПБ) в количестве 1% от веса бутилакрилата.

ММР определяли на гель-хроматографической установке с набором из пяти стирогелевых колонок с пористостью 10<sup>4</sup>, 3·10<sup>3</sup>, 10<sup>3</sup>, 10<sup>2</sup>, 25 нм. В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр RIDK-101 и фотометр LCD-2563 с λ=254 нм (ЧСФР). Элюент – ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандартные образцы ПС. Размеры микрочастиц определяли по калибровке, полученной с помощью частиц спирального ПС с известными диаметрами D [3]. Растворы ПБА в ТГФ предварительно фильтровали через фильтры с диаметром пор 0,8 мкм.

Для определения конверсии бутилакрилата предварительно снимали калибровочную зависимость, связывающую концентрацию анализируемого раствора полибутилакрилата с площадью его гель-хроматограммы [4]. Конверсию бутилакрилата находили из отношения концентрации полимера в реакционной массе, рассчитываемой по площади его гель-хроматограммы, к концентрации мономера и полимера в анализируемой пробе.

При полимеризации бутилакрилата в массе уже через 3–4 мин образуется спиральный, нерастворимый полимер. Чтобы разобраться с процессом формирования ММР, предварительно изучали полимеризацию бутилакрилата в растворе в толуоле и в массе с добавками обрывателя – лаурилмеркаптана.

На рис. 1 изображены гель-хроматограммы полимеризата, содержащего 70 (кривые 1, 2) и 30% (кривая 3) толуола, а в табл. 1 приведены рассчитанные из них молекулярно-массовые характеристики полибутилакрилата. Хроматограммы полибутилакрилата имеют один максимум. При полимеризации в растворе, содержащем 70% толуола, с увеличением конверсии гель-хроматограммы полибутилакрилата смещаются в области меньших ММ (кривые 1, 2). ММ, соответствующие удерживаемым объемам хроматограмм, поникаются от 117·10<sup>3</sup> до 75·10<sup>3</sup>.

В соответствии с основным уравнением радикальной полимеризации, связывающим степень полимеризации  $P_n$  со скоростью полимеризации и

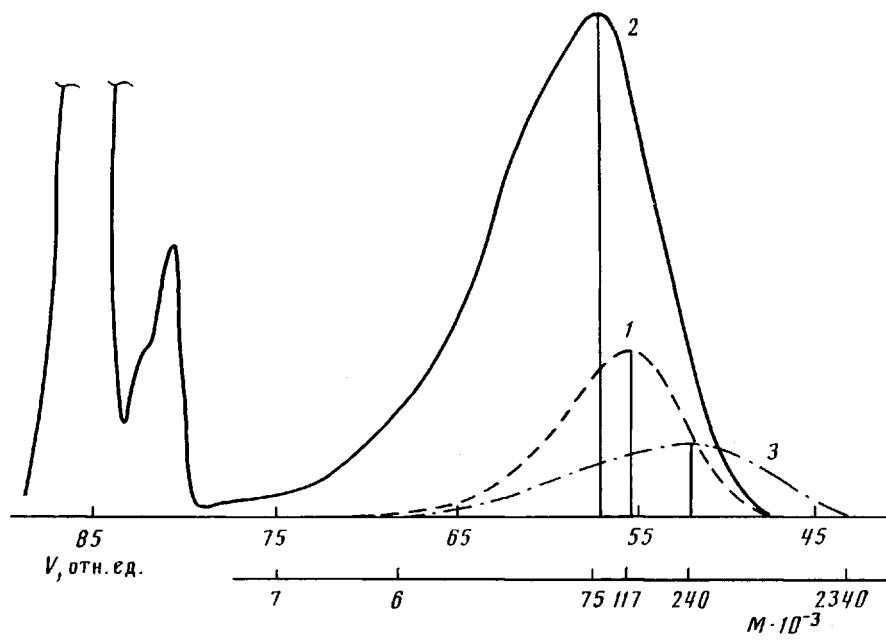


Рис. 1. Гель-хроматограммы реакционной массы при полимеризации БА в растворе, содержащем 70 (1, 2) и 30% толуола (3). Здесь и на рис. 1 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Максимумы с  $V_R \sim 82$  и 86 на этом и других рисунках относятся к бутилакрилату и к толуолу соответственно

концентрацией мономера в реакционной массе, уменьшение последней в процессе полимеризации приводит к образованию молекул меньшей ММ и к увеличению индекса полидисперсности  $M_w/M_n$  для полибутилакрилата (табл. 1, образцы 1 и 2). Уменьшение доли толуола в реакционной массе до 30% приводит к повышению средних ММ полибутилакрилата. ММ молекул, соответствующих максимуму хроматограммы, возрастает до  $240 \cdot 10^3$  (кривая 3). В рассмотренных случаях полимеризации бутилакрилата в растворе на наблюдалось образования нерастворимого, спшитого полимера. С ростом конверсии в процессе полимеризации высокомолекулярные фракции (высокомолекулярный хвост на хроматограммах) также не увеличивались. Следовательно, образования разветвленного полимера не происходит.

При полимеризации в массе с добавкой 0,5% лаурилмеркаптана (рис. 2) в течение 1,5 мин полимера еще нет (кривая 1), а через 2,5 минуты гель-хроматограмма полибутилакрилата имеет унимодальный харак-

Таблица 1

ММР при полимеризации бутилакрилата в присутствии различных количеств толуола

Образец, №	Добавка толуола, %	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$
1	70	5	25	60	132	240	2,2	1,8
2	70	80	83	17	76	158	4,5	2,1
3	30	6	—	83	305	673	3,7	2,2
4	10	3	68	9	215	1100	25,0	5,2
5	0	3	60	6,6	150	986	22,6	6,6
6	0	4	67	8	281	1500	32,6	4,5

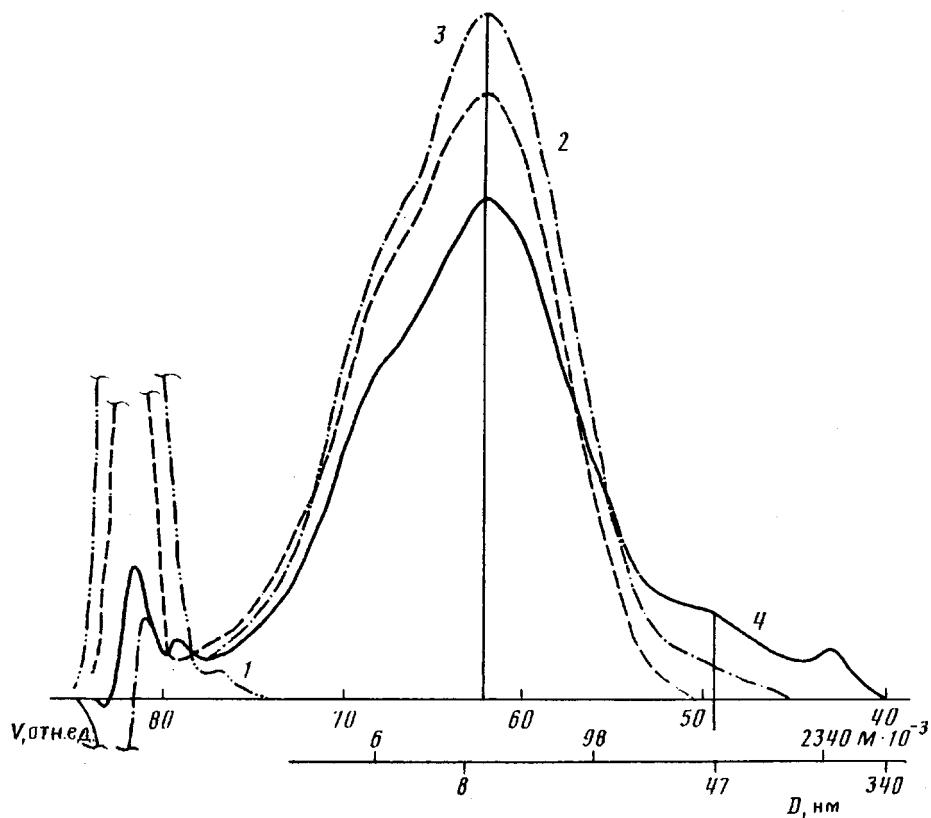


Рис. 2. Гель-хроматограммы реакционной смеси при полимеризации бутилакрилата в массе с добавкой 0,5% лаурилмеркаптана. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

тер (кривая 2). Уменьшение концентрации мономера в полимеризате с увеличением конверсии должно приводить к образованию молекул меньшей ММ. И это проявляется на гель-хроматограммах 3 и 4 в более отчетливом низкомолекулярном плече с  $M \sim 6 \cdot 10^3$ . Величина  $M_n$  лишь немного возрастает с конверсией (табл. 2), тогда как значительно повышаются  $M_w$  и  $M_z$ , и это вызвано появлением разветвленных молекул большой ММ на хроматограммах 3 и 4. Максимуму с  $M = 2,3 \cdot 10^6$  (кривая 4), вероятно, отвечают не только макромолекулы, но и сплющенные микрочастицы, так как при фильтровании раствора этого полибутилакрилата происходит забивание пор.

При полимеризации бутилакрилата в присутствии 0,2% лаурилмер-

Таблица 2

ММР при полимеризации бутилакрилата в массе в присутствии 0,5% лаурилмеркаптана

Образец №	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_n$
2	2,5	30	6,6	30	67	4,5	2,2
3	8	60	7,4	42	260	3,7	6,1
4	62	78	7,6	124	1430	16,2	11,6

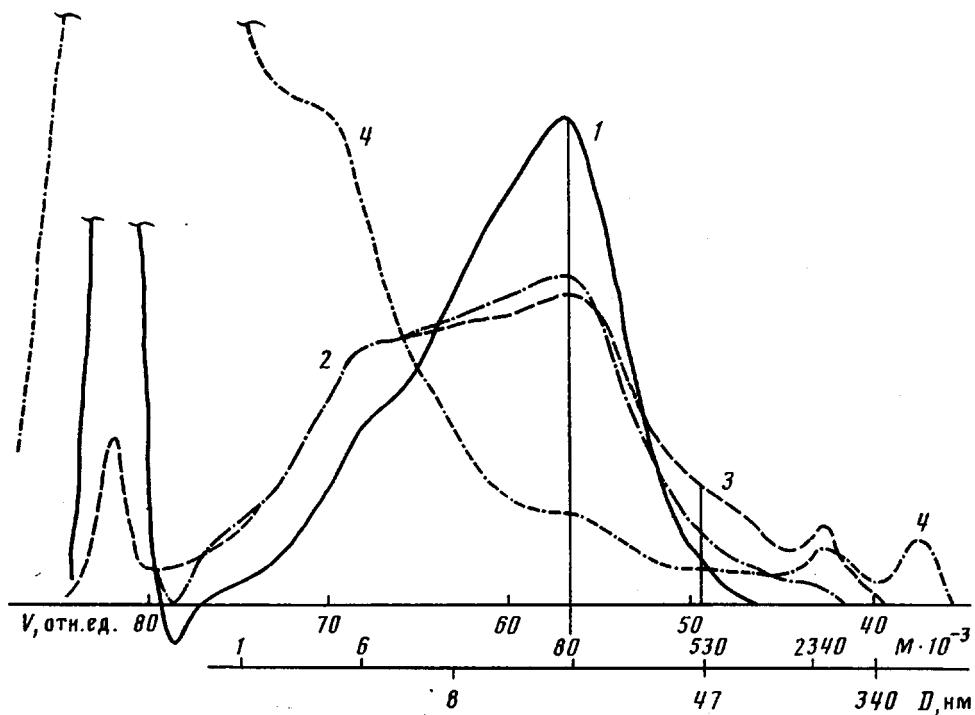


Рис. 3. Гель-хроматограммы реакционной смеси при полимеризации бутилакрилата в массе с добавкой 0,2% лаурилмеркаптана. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3. Хроматограмма 4 получена для образца 3 с помощью фотометрического детектора с  $\lambda=254$  нм

кераптана в течение 2,5 мин гель-хроматограмма полибутилакрилата (рис. 3, кривая 1) также имеет один максимум. Но ММ молекул, соответствующих максимуму, значительно больше ( $M=80 \cdot 10^3$ ), чем при полимеризации в присутствии 0,5% лаурилмеркаптана. С увеличением конверсии (кривые 1, 3) максимум не смещается, но значительно увеличиваются низко- и высокомолекулярные части хроматограмм. Как и выше, появление большого низкомолекулярного плеча ( $M \sim 6 \cdot 10^3$ ) обусловлено падением концентрации мономера; высокомолекулярный хвост вызван ветвлением в молекулах полибутилакрилата вследствие реакции передачи цепи на полимер и рекомбинации радикалов. Все это с ростом конверсии приводит к снижению  $M_n$  и к увеличению  $M_w$ ,  $M_z$ , а также индексов полидисперсности полибутилакрилата (табл. 3). Хотя образец 3 еще растворим, в нем содержатся микрочастицы сплошного полимера, забивающие фильтры.

Таблица 3

ММР при полимеризации бутилакрилата в массе в присутствии 0,2% лаурилмеркаптана

Образец, %	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$
1	2,5	35	15	75	182	4,9	2,4
2	6	55	7	94	732	13,8	7,8
3	60	80	7	210	1800	28,8	8,4

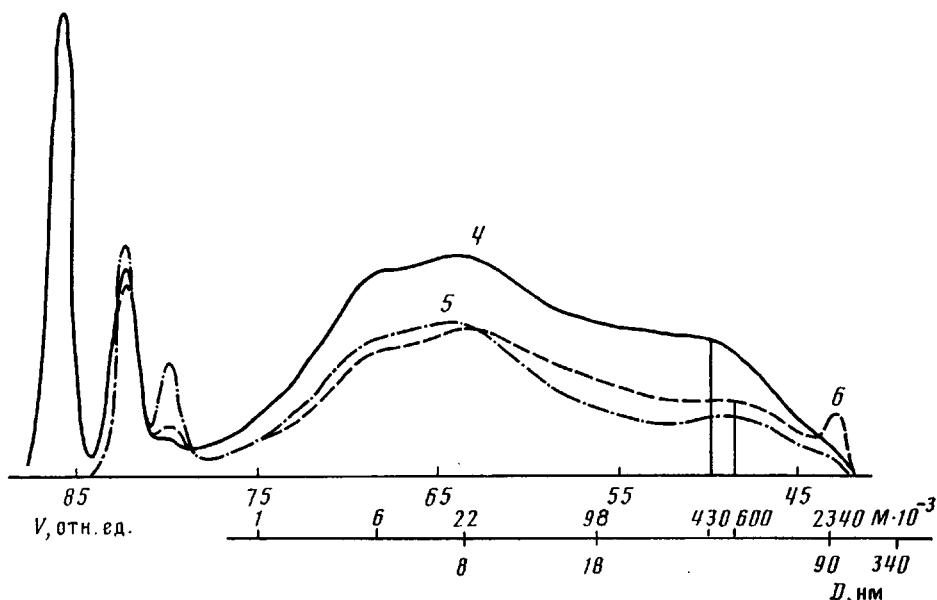


Рис. 4. Гель-хроматограммы реакционной массы при полимеризации бутилакрилата в растворе (4), содержащем 10% толуола, и в масце (5, 6)

Хроматограммы образца 3 на рис. 3 были получены с помощью рефрактометрического (кривая 3) и фотометрического детекторов (кривая 4). Полибутилакрилат слабо поглощает ультрафиолет и отношение сигнала фотометра  $h_F$  к сигналу рефрактометра  $h_R$  в области ММ ( $30-700 \cdot 10^3$ )  $h_F/h_R \sim 0,3$ . Большой сигнал фотометра в низкомолекулярной области вызван другими причинами, например заметным поглощением остатками ПБ в макромолекулах. В высокомолекулярной области при  $M \sim 2,3 \cdot 10^6$ , фотометр (кривая 4), как и рефрактометр (кривая 3), регистрируют максимум. Относительно большая величина  $h_F/h_R \sim 0,8$  обусловлена не только поглощением, но и рассеянием УФ-света сшитыми микрочастицами размером  $D \geq 90$  нм (рассеяние на макромолекулах не очень значительно). На наличие микрочастиц диаметром  $D \sim 400$  также указывает максимум с удерживаемым объемом  $V_R = 38$  на хроматограмме 4 [3].

При полимеризации без лаурилмеркаптана и с небольшими добавками толуола быстро достигается высокая конверсия и не удается проследить изменение ММР во времени. На рис. 4 (кривая 4) изображена хроматограмма реакционной смеси, содержащей 10% толуола. Уже через 3 мин полимеризации полибутилакрилат (образец 4, табл. 1) имеет широкое ММР. Как было видно из рис. 1, уменьшение содержания толуола приводит к повышению ММ, соответствующей удерживаемому объему хроматограммы. Плечо с  $M = 430 \cdot 10^3$  на кривой 4, вероятно, соответствует макромолекулам, образующимся в начале полимеризации. Более низкомолекулярная часть этой хроматограммы определяется молекулами, образующимися в последующий промежуток времени.

Хроматограммы 5 и 6 на рис. 4 получены при полимеризации бутилакрилата в масце в течение 2 и 3 мин соответственно. Из кривой 5 и табл. 1 видно, что полибутилакрилат имеет такое же широкое ММР, что и при полимеризации в растворе (кривая 4, рис. 4). ММ полимера, образующегося в самом начале полимеризации, выше, чем при полимеризации в толуоле, и близка к  $600 \cdot 10^3$ . Кривая 6, полученная для полибутилакри-

лата в начале гелеобразования, содержит высокомолекулярный максимум с  $M \sim 2,3 \cdot 10^6$ , обусловленный разветвленными молекулами и спицами микрочастицами. Гелеобразные частицы из раствора этого полимеризата были удалены с большим трудом фильтрацией. Последующая полимеризация быстро приводит к образованию нерастворимого полимера.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разветвленный полибутилакрилат образуется при полимеризации в массе с добавками лаурилмеркаптана в количестве  $\leq 0,5\%$  и в растворе с содержанием толуола менее 10%.

Ветвление при полимеризации бутилакрилата происходит при передаче цепи на полимер и ее вероятность пропорциональна длине молекул и их концентрации. В связи с этим разветвленный и спицый полимер образуется, когда ММ линейных молекул достаточно велика, т. е. при полимеризации в массе и с небольшими добавками обрывателя и растворителя.

О вероятности ветвления при полимеризации бутилакрилата можно судить по количеству узлов ветвления, приходящихся на одно мономерное звено [5]

$$\frac{b_n}{P_n} = \frac{1}{P_{n,l}} - \frac{1}{P_n},$$

где  $b_n$  — среднее число узлов ветвления на молекулу,  $P_{n,l}$  — степень полимеризации линейных цепей, составляющих разветвленную молекулу. Хотя при полимеризации бутилакрилата  $P_{n,l}$  может сильно изменяться с конверсией, из табл. 2 можно оценить, что  $(b_n/P_n) < 0,003$ , т. е. на 1000 звеньев приходится около трех узлов ветвления. В то же время при полимеризации диалильных соединений [6, 7] образуется значительно больше узлов ветвления:  $(b_n/P_n) \sim 0,05-0,07$ , хотя степень полимеризации линейных цепей очень низка,  $P_{n,l}=8-17$  (при полимеризации бутилакрилата в присутствии 0,5% лаурилмеркаптана  $P_{n,l}=52$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 699.
2. Bamford C. H., Tipper C. F. H. Free-radical Polymerisation. Elzevier, 1976. V. 14A.
3. Колегов В. И., Харитонова Н. Е., Вишневская И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 842.
4. Колегов В. И., Храмушина М. И., Юдина И. Н., Маринин В. Г., Эглис В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 268.
5. Patat F., Potchinkov J. A. // Makromol. Chem. 1957. B. 23. S. 54.
6. Колегов В. И., Храмушина М. И., Кронман Р. В., Лысова М. А., Харитонова Н. Е., Эглис В. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1253.
7. Павлова О. В., Киреева С. М., Романцова И. И., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1256.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологий полимеров  
им. В. А. Каргина, Дауржинск

Поступила в редакцию  
28.02.92