

О. Б. СЕМЕНОВ, С. Г. ДУРГАРЬЯН, В. Г. ФИЛИПОВА,
член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА И СТИРОЛА

Ранее ⁽¹⁾ было показано, что винилтриметилсилан (ВТМС) образует статистические сополимеры со стиролом под действием анионных инициаторов, например $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, и что константы относительной активности ВТМС (r_1) и стирола (r_2) при этом составляют $0,06 \pm 0,01$ и $5,7 \pm 0,3$ соответственно. Изучение же зависимости молярного состава этих сополимеров от конверсии показало, что они сильно обогащены стиролом. С целью исследования молекулярной структуры сополимеров ВТМС со стиролом был синтезирован ряд образцов высокомолекулярных сополимеров по известной методике ⁽¹⁾. В табл. 1 приведены условия получения рассматриваемых образцов сополимеров. Изучение молекулярной структуры сополимера ВТМС со стиролом проводилось как прямым методом (я.м.р.), так и расчетным путем с использованием относительных констант сополимеризации.

Известно, что с помощью метода я.м.р. относительно точно оценивается распределение по длинам последовательностей звеньев стирола в его сополимерах ⁽²⁻⁶⁾. Указанный прием был применен нами при изучении сополимеров ВТМС со стиролом. Спектры я.м.р. 9 образцов сополимеров, приведенных в табл. 1, были получены на я.м.р. спектрометре «Varian» ДР-60 (стандарт гексаметилдисилоксан; 15% раствор в CCl_4). В качестве примеров на рис. 1 приведены спектры я.м.р. образцов №№ 3 и 7. Для расчета доли «статистических» звеньев стирола в сополимерах по спектрам я.м.р. была использована формула ⁽⁵⁾:

$$\varphi_{\text{стат}} = (2F_{\text{общ}} - 5F_1)/2F_{\text{общ}}, \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{стат}}$ — доля статистических последовательностей звеньев стирола ($n_c \leq 5$); $F_{\text{общ}}$ — общая площадь обоих пиков, соответствующих ароматическим *o*-, *m*- и *n*-протонам; F_1 — площадь пика при $\tau = 6,5$, соответствующая *o*-протонам «блочных» ($n_c > 5$) последовательностей звеньев стирола (площадь пика при $\tau = 7,0$ соответствует *m*- и *n*-протонам). В табл. 2 приведены значения $\varphi_{\text{стат}}$, определенные из спектров.

Представлялось интересным сравнить полученные величины $\varphi_{\text{стат}}$ с теоретически рассчитанной долей как изолированных звеньев стирола, так и суммарной долей звеньев стирола, находящихся в последовательностях от 1 до 5. При расчете распределения по длинам последовательностей для сополимеров ВТМС со стиролом, полученных на разных степенях превращения, необходимо принимать во внимание, что мономерная смесь в ходе полимеризации сильно обогащается менее активным мономером — ВТМС ⁽¹⁾. Расчет распределения по длинам последователь-

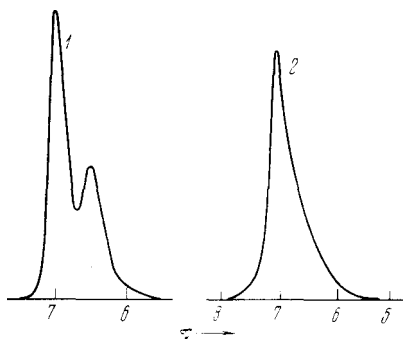


Рис. 1. Спектры я.м.р. образцов № 3 (1) и № 7 (2) сополимера ВТМС со стиролом

ностей по обычным формулам (^{7, 8}) без учета последнего замечания, должен привести к значительным отклонениям от истинного распределения звеньев в макромолекулах сополимера. Для подобного расчета нами применялся следующий метод. Вся рассматриваемая область превращений от 0 до p_j разбивалась на ряд равных областей $p_0 - p_1, p_1 - p_2, \dots, p_{j-1} -$

Таблица 1

Условия и результаты опытов по сополимеризации винилтриметилсилана со стиролом

№№ п.п.	Количество ВТМС в исходной смеси, м. д.	Концентрация $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, мол/л $\cdot 10^3$	Время полимеризации, час	Выход сополимера, %	Количество ВТМС в сополимере, м.д.
1	0,583	8,0	1,0	32,1	0,180
2	0,583	8,0	2,0	55,2	0,243
3	0,583	8,0	10,0	76,6	0,407
4	0,583	8,0	16,0	89,7	0,555
5	0,629	1,5	160,0	45,2	0,266
6	0,750	4,5	26,0	70,5	0,677
7	0,904	8,0	0,5	3,5	0,563
8	0,904	8,0	1,2	19,3	0,653
9	0,904	8,0	1200,0	82,6	0,880

Примечание. Суммарная концентрация мономеров 2,4 мол/л; растворитель — циклогексан, температура -25°C .

— p_j , считая, что в пределах каждой области состав мономерной смеси и образующегося полимера остается постоянным и равным $[a_{cp}]_1, [a_{cp}]_2, \dots, [a_{cp}]_j$ и $\alpha_{cp1}, \alpha_{cp2}, \dots, \alpha_{cpj}$, соответственно. Для определения величин $[a_{cp}]$ и α_{cp} использовалось уравнение, выведенное Скейстом (⁹):

$$\ln(1 - p_j) = \int_{[a_0]}^{[a]_j} \frac{d[a]}{\alpha - [a]}. \quad (2)$$

Значения α_{cpi} и $[a_{cp}]_i$, соответствующие изменению конверсии $p_{i-1} - p_i$ ($i = 1, 2, \dots, j$), использовались затем для расчетов распределения по длинам последовательностей средневесовой (l_w) и среднечисловой (l_n) длин последовательностей, состоящих из однородных звеньев и неоднородности относительно длин последовательностей (U). Результирующие распределения по длинам последовательностей l_w, l_n и U для макромолекул, образовавшихся к степени превращения p_j , будут представлять собой сумму таких «микрораспределений». Эти величины рассчитывались по формулам (в предположении концевой модели роста):

$$\varphi_1(n)_{p_j} = \sum_1^j \alpha_{cpi} \varphi_1(n)_{p_{i-1}-p_i} \left/ \sum_1^j \alpha_{cpi} \right., \quad (4)$$

где $\varphi_1(n)_{p_j}$ — доля всех звеньев мономера M_1 в блоках, состоящих из n звеньев,

$$\varphi_1(n)_{p_{i-1}-p_i} = n (P_{11})_{p_{i-1}-p_i}^{n-1} (P_{12})_{p_{i-1}-p_i}^2; \quad (5)$$

$$(P_{11})_{p_{i-1}-p_i} = \frac{r_1 F_{p_{i-1}-p_i}}{r_1 F_{p_{i-1}-p_i} + 1}; \quad (P_{12})_{p_{i-1}-p_i} = \frac{1}{r_1 F_{p_{i-1}-p_i} + 1}; \quad (5a)$$

$$F_{p_{i-1}-p_i} = \frac{[a_{cp}]_{p_{i-1}-p_i}}{1 - [a_{cp}]_{p_{i-1}-p_i}}; \quad (5б)$$

Для среднечисловой и средневесовой длин последовательностей, состоящих из мономерных звеньев M_1 , получим соответственно

$$(l_{n_1})_{p_j} = \sum_1^j \alpha_{ср\ i} (l_{n_1})_{p_{i-1}-p_i} \bigg/ \sum_1^j \alpha_{ср\ i}, \tag{6}$$

$$(l_{w_1})_{p_j} = \sum_1^j \alpha_{ср\ i} (l_{w_1})_{p_{i-1}-p_i} \bigg/ \sum_1^j \alpha_{ср\ i}, \tag{7}$$

где

$$(l_{n_1})_{p_{i-1}-p_i} = \frac{1}{1 - (P_{11})_{p_{i-1}-p_i}} ; \tag{6a}$$

$$(l_{w_1})_{p_{i-1}-p_i} = \frac{1 + (P_{11})_{p_{i-1}-p_i}}{1 - (P_{11})_{p_{i-1}-p_i}} . \tag{7a}$$

Неоднородность относительно длин последовательностей, состоящих из звеньев M_1 , получается аналогично

$$(U_1)_{p_j} = \sum_1^j \alpha_{ср\ i} (U_1)_{p_{i-1}-p_i} \bigg/ \sum_1^j \alpha_{ср\ i}, \tag{8}$$

где

$$(U_1)_{p_{i-1}-p_i} = (P_{11})_{p_{i-1}-p_i} . \tag{8a}$$

При аналогичных расчетах относительно мономера M_2 , в уравнениях (4) — (8) индекс 1 заменяется на индекс 2. Вычисленные значения распределений по длинам последовательностей l_n , l_w и U для стирола (M_2) в его сополимере с винилтриметилсиланом приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Молекулярная структура сополимеров ВТМС со стиролом

№ образца	$\Phi_2(n)_{p_j}$					$(l_{n_2})_{p_j}$	$(l_{w_2})_{p_j}$	$(U_2)_{p_j}$	Рассчитано по константам сополимеризации		Определено из я. м. р.
	1	2	3	4	5				$\Phi_2(1)_{p_j}$	$\sum_1^5 \Phi_2(n)_{p_j}$	
1	0,072	0,104	0,112	0,108	0,099	3,40	5,91	0,74	0,072	0,496	0,072
2	0,129	0,146	0,132	0,111	0,092	3,00	4,99	0,66	0,129	0,609	0,149
3	0,171	0,151	0,126	0,104	0,085	2,86	4,66	0,63	0,171	0,638	0,184
4	0,171	0,151	0,126	0,104	0,085	2,86	4,66	0,63	0,171	0,638	0,182
5	0,133	0,157	0,144	0,121	0,097	3,06	5,05	0,65	0,133	0,652	0,173
6	0,225	0,157	0,107	0,071	0,048	1,41	1,86	0,32	0,225	0,608	0,234
7	0,425	0,296	0,155	0,072	0,031	1,54	2,07	0,35	0,425	0,978	0,432
8	0,545	0,274	0,112	0,043	0,016	1,37	1,74	0,27	0,545	0,990	0,468
9	0,612	0,240	0,092	0,035	0,013	1,31	1,61	0,22	0,612	0,992	0,588

При сравнении рассчитанных данных с результатами, полученными из я.м.р., можно видеть, что рассчитанная молярная доля изолированных звеньев стирола близка к значениям $\Phi_{\text{стат}}$, в то время как сумма молярных долей звеньев стирола, находящихся в блоках от 1 до 5 звеньев, значительно отличается от них. Полученные данные позволяют сделать вывод, что при помощи метода я.м.р. можно определить относительно точно долю стирола, находящегося в изолированных звеньях, в его сополимере с винилтриметилсиланом. Кроме того, эти результаты подтверждают ранее полученные экспериментальные данные ⁽¹⁾, свидетельствующие о том, что при сополимеризации в широкой области концентраций исходной

мономерной смеси и вплоть до высоких степеней превращения сополимер винилтриметилсилана со стиролом обогащен стиролом и звенья стирола находятся в сополимере в длинных последовательностях.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Филиппова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарян, Изв. АН СССР, ОХН, 1966, 1727. ² F. A. Bovey, G. U. Tiers, G. R. Filipovich, J. Polymer Sci., 38, 73 (1959). ³ H. Hendus, K. H. Illers, E. Ropte, Koll. Zs. u. Zs. Polymer, 216/217, 110 (1967). ⁴ V. D. Mochel, Rubber Chem. Technol., 40, 1200 (1967). ⁵ J. Vorhldieck, J. Soft et al., Plaste und Kautschuk, № 9, 634 (1970). ⁶ V. D. Mochel, Macromolecules, 2, № 5, 537 (1969). ⁷ T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 205 (1944). ⁸ F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., 66, 2050 (1944). ⁹ J. Skeist, J. Am. Chem. Soc., 68, 1781 (1946).