

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

ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА И СТИРОЛА

Известно, что композиционная неоднородность оказывает существенное влияние на физические и физико-механические свойства сополимеров (¹⁻³). В настоящее время единственным методом количественного определения композиционной неоднородности является метод рассеяния света, для которого была выведена формула (⁴⁻⁶):

$$M_{\text{каж}} = M_w + 2 \left(\frac{v_1 - v_2}{v_0} \right) P + \left(\frac{v_1 - v_2}{v_0} \right)^2 Q. \quad (1)$$

Параметры композиционной неоднородности сополимера P и Q определяются как

$$P = \sum_i w_i M_i \delta x_i, \quad (2)$$

$$Q = \sum_i w_i M_i \delta x_i^2. \quad (3)$$

Несмотря на значительный объем информации о композиционной неоднородности сополимера, получаемой при изучении рассеяния света, детальное исследование распределения по химическому составу сополимеров невозможно без проведения фракционирования с получением фракций однородных и по молекулярному весу, и по составу.

С целью более детального изучения механизма сополимеризации винилтриметилсилана (ВТМС) и стирола нами исследовалась композиционная неоднородность методом светорассеяния и было проведено фракционирование различных образцов сополимеров ВТМС и стирола. Рассеяние света измерялось на фотогониодиффузиометре «Sofica» ($t = 25^\circ \text{C}$, $\lambda = 5461 \text{ \AA}$). Инкременты показателя преломления поливинилтриметилсилана (v_1) и полистирола (v_2) в применявшихся растворителях, измеренные на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой ($t = 25^\circ \text{C}$, $\lambda = 5461 \text{ \AA}$), приведены ниже:

Растворители	Циклогексан	CCl_4	Толуол	Бензол	Хлорбензол
n	1,4256	1,4600	1,4983	1,5026	1,5263
v_1	0,084	0,037	-0,007	-0,014	-0,028
v_2	0,163	0,146	0,113	0,104	0,075

Характеристики образцов сополимеров и определенные из светорассеяния M_w , P/M_w и Q/Q_{max} приведены в табл. 1, из которой видно, что исследуемые сополимеры очень однородны по составу (величина Q/Q_{max} невелика) и по молекулярному весу (отношение M_w/M_n изменяется от 1,08 до 1,38; M_n измерялся на мембранном осмометре фирмы «Кнауер»), а величина P/M_w имеет небольшие отрицательные значения, что указывает на незначительное преобладание звеньев стирола в высокомолекулярной части образцов. Кроме того, с увеличением молярной доли ВТМС в исходной мономерной смеси от 0,58 до 0,9 наблюдается уширение м.в.р. изучаемых образцов сополимеров. По-видимому, это связано с различием в скоростях

иницирования ВТМС и стирола в присутствии $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в углеводородной среде. Следует указать, что в исследуемых условиях ВТМС взаимодействует с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ гораздо медленнее, чем стирол ⁽⁷⁾. С возрастанием доли ВТМС в исходной мономерной смеси увеличивается его вклад в стадии инициирования, а низкие скорости этой реакции и приводят к расширению м.в.р.

Таблица 1

Некоторые данные по светорассеянию и фракционированию сополимеров ВТМС и стирола

Образец	М. д. ВТМС в исходной смеси мономера	$[\eta\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] \cdot 10^3$, мол/л	Выход, %	М. д. ВТМС в сополимере α	$M_n \cdot 10^{-4}$	Рассеяние света				Фракционирование					
						$M_w \cdot 10^{-4}$	$Q/Q_{\max}$, %	P/M_w	M_w/M_n	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$Q/Q_{\max}$, %	P/M_w	M_w/M_n	
1	0,904	8,0	82,6	0,880	7,80	10,74	3,22	-0,002	1,38	8,65	11,50	1,80	0,017	1,33	
2	0,750	4,5	70,5	0,677	10,70	12,00	0,71	-0,031	1,12	10,59	11,10	2,50	-0,014	1,05	
3	0,583	8,0	89,7	0,555	8,13	8,80	3,15	-0,012	1,08	8,59	8,95	1,92	-0,009	1,04	
4	0,619	1,5	45,2	0,266	21,90	27,00	4,87	-0,001	1,08	21,31	25,48	0,08	0,000	1,05	

Примечание. Полимеризация проводилась в циклогексане при температуре 25° С; суммарная концентрация мономеров — 2,4 мол/л.

Представляется интересным с помощью фракционирования получить более подробную информацию о молекулярновесовом распределении (м.в.р.) и распределении по химическому составу исследуемых сополимеров. С этой целью нами была осуществлена оценка чувствительности системы растворитель — осадитель к составу сополимера по методу ⁽⁸⁾, основанно-

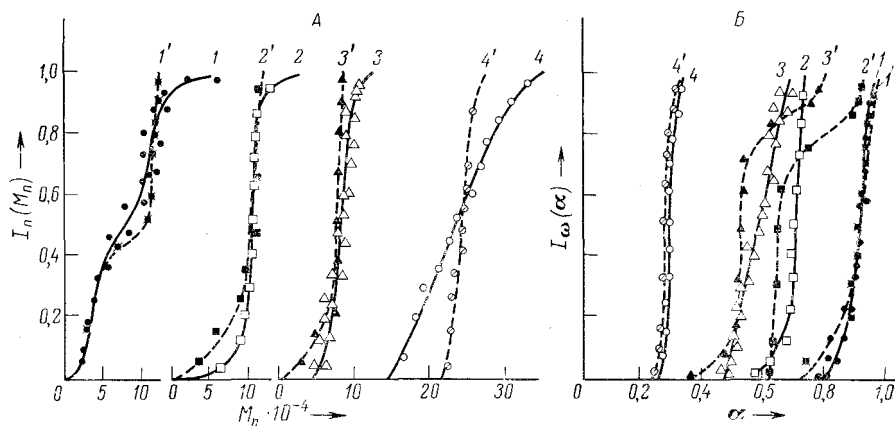


Рис. 1. Интегральные кривые м.в.р. (А) и интегральные кривые распределения по составу (Б) сополимеров ВТМС и стирола, полученные при фракционировании в системах I (1—4) и II (1'—4')

му на титровании до точки помутнения (т. е. в определении количества осадителя (γ^*), вызывающего фазовое разделение в системе полимер — растворитель) среди растворов сополимеров. Для определения порогов осаждения было проведено турбидиметрическое титрование на фотоколориметре ФЭК-56 П растворов гомополимеров и четырех указанных образцов сополимеров в ряде растворителей (концентрации полимеров 0,150 г/дц); титрование велось метиловым, этиловым, изопропиловым и n -бутиловым спиртами. В результате было найдено, что система CCl_4 — метанол в области составов (α) 0,1—1 не чувствительна к составу сополимера ВТМС и стирола, а все остальные системы в той или иной степени чувствительны к нему. Но наибольшей разницей в γ^* обладает система циклогексан —

изопропиловый спирт. Следовательно, можно полагать, что в этой системе в основном будет иметь место фракционирование по составу.

Нами проведено фракционирование исследуемых образцов сополимеров в системах CCl_4 — метанол (система I) и циклогексан — изопропиловый спирт (система II), методом экстрагирования на колонке ⁽⁹⁾. В качестве насадки использовалась фракция стеклянных шариков с диаметром 0,1 мм. Скорость фракционирования составляла 15 мл/час. Было получено по 10—12 фракций и для каждой фракции находилась весовая доля, M_n (осмометрия) и состав (метод и.к.с.). Результаты фракционирования приведены на

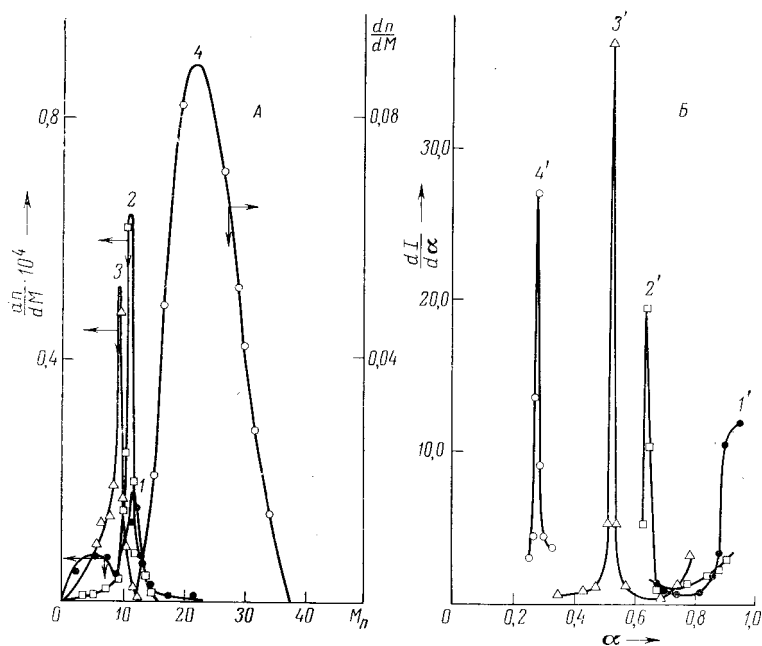


Рис. 2. Дифференциальные кривые м.в.р. (А) и дифференциальные кривые по составу (Б) сополимеров ВТМС и стирола, полученные при фракционировании в системе I (1—4) и в системе II (1'—4'). $M_n \times 10^{-4}$

рис. 1, 2. При построении интегральных и дифференциальных кривых распределения, переход от весовых долей к числовым осуществлялся по формуле, предложенной С. Я. Френкелем ⁽¹⁰⁾:

$$n_i = \frac{M_n}{M_{ni}} w_i. \quad (4)$$

Как можно заметить на рисунках, в системе I фракционирование прошло главным образом по молекулярному весу при относительно небольших колебаниях в составе фракций, в то время как фракционирование в системе II позволило получить фракции близкого молекулярного веса, но резко отличающиеся по составу. Анализ дифференциальных кривых распределения по составу показывает для всех образцов, что сополимеры состоят из значительного количества фракций, имеющих состав, очень близкий к среднему, и лишь небольшая часть сополимера состоит из макромолекул, имеющих состав, отличный от среднего.

Из данных по фракционированию были рассчитаны M_w , M_n и отношение M_w / M_n , а также параметры композиционной неоднородности по уравнениям (2) и (3). Эти величины приведены в табл. 1. Существует хорошее согласие между величинами, определенными из светорассеяния, осмометрии

и фракционирования, что говорит об удовлетворительном выборе систем растворитель — осадитель для фракционирования сополимеров винитриметилсилана и стирола.

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

Поступило
22 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. F. Mahoney, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., **64**, 9 (1942). ² J. C. Robb, F. W. Peaker, Progress in High Polymers, London, 1961, p. 172. ³ L. E. Nielsen, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1435 (1953). ⁴ W. H. Stockmayer, L. D. Moore et al., J. Polymer Sci., **16**, 517 (1955). ⁵ W. Bushuk, H. Benoit, C. R., **246**, 3167 (1958). ⁶ W. Bushuk, H. Benoit, Canad. J. Chem., **36**, 1616 (1958). ⁷ Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян и др., ДАН, **185**, 366 (1969). ⁸ А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, А. В. Топчиев, Нефтехимия, **3**, 217 (1963). ⁹ V. Desreux, Rec. trav. chim., Pays — Bas, **68**, 789 (1949). ¹⁰ С. Я. Френкель, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, **6**, 435 (1961).