

Зависимость критической конверсии гелеобразования от содержания н-бутанола при "живой" трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола

Комендант Р.И., Перепелицина Е.О., Курочкин С.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр-т Ак. Семенова, 1.

e-mail: komendant@icp.ac.ru

Высокоразветвленные полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых имеет боковые ответвления от нескольких звеньев и до размеров основной цепи. Макромолекулу условно можно считать высокоразветвленной, если её фактор Зимма $g < 0.5$. Применение трехмерной радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей при синтезе высокоразветвленных полимеров дает возможность регулировать величину критической конверсии гелеобразования путем изменения соотношения полифункционального мономера и агента «живой» радикальной полимеризации.

Проведенные ранее исследования говорят о том, что в системе трехмерной радикальной полимеризации до момента гелеобразования образуются преимущественно линейные и слабоветвленные макромолекулы и выход высокоразветвленных макромолекул, состоящих из 7 и более первичных полимерных цепей, не превышает 30%. С целью увеличения процентного выхода высокоразветвленных макромолекул в данной работе использовали осадитель – н-бутанол. «Живую» трехмерную радикальную сополимеризацию стирола и дивинилбензола в присутствии алкоксиамина, синтезируемого «in situ» из пероксида бензоила и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида, проводили в растворе н-бутанола (50, 55, 60 и 70 мас.%) при 120°C.

Основной целью работы является определение зависимости экспериментальной критической конверсии гелеобразования от содержания н-бутанола при условии, что величина теоретической критической конверсии гелеобразования во всех опытах равна 0,5, а также влияния содержания н-бутанола, как осадителя полимерных цепей, в процессе сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии алкоксиамина на ММР полимеров.

Исходные материалы

Стирол (СТ) очищали от гидрохинона 10%-м водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным CaCl_2 , перегоняли в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, и непосредственно перед экспериментом перемораживали в глубоком вакууме, создаваемом масляным вакуумным насосом (<0.01 мм.рт.ст.).

Дивинилбензол (ДВБ) использовали технический (80% смесь изомеров) фирмы «Aldrich» без дополнительной очистки.

2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид (ТЕМПО) фирмы «Sigma», 95–98% без дополнительной очистки.

Пероксид бензоила (ПБ) и **пероксид кумола** (ПК) очищали перекристаллизацией из этанола, выпавший осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом при комнатной температуре (19°C).

Н-бутанол очищали методом фракционной перегонки.

Методы исследования

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом в изотермическом режиме на микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1.

Молекулярно-массовое распределение. Молекулярно-массовые характеристики разветвленных полимеров, полученных вблизи гель-точки, определяли методом эксклюзионной хроматографии на геле-хроматографе «Waters», снабженном дифференциальным рефрактометром, элюент – тетрагидрофуран, $T=35^\circ\text{C}$, скорость элюента – 1 мл/мин., использовались две последовательно соединенные колонки Plgel 5 μm MIXED-C.

Синтез и исследование сополимеров

Таблица 1 – Начальные условия синтеза сополимеров.

$[\text{ПК}]_0 = 0.3$ мас.%, $T = 120^\circ\text{C}$.

№ опыта	$\omega_{\text{н-бут}}$, мас.%	$[\text{СТ}]_0$, моль/л	$[\text{ТЕМПО}]_0$, моль/л	$[\text{ПБ}]_0$, моль/л
1	50	3.996	0.023	0.020
2	55	3.612	0.021	0.017
3	60	2.983	0.017	0.014
4	70	2.369	0.014	0.012

Во всех случаях отношение начальных концентраций стирола к дивинилбензолу постоянно и равно $[\text{СТ}]_0:[\text{ДВБ}]_0=100:1.17$.

Кинетика «живой» радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола

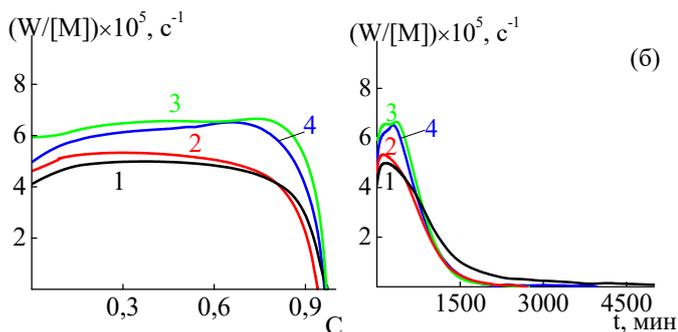


Рисунок 1 – Кинетические кривые «живой» радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола в координатах «приведенная скорость $(W/[M])$ – конверсия по двойным связям (C) » (а), «приведенная скорость $(W/[M])$ – время (t) » (б) при содержании н-бутанола 50 (1), 55 (2), 60 (3) и 70 (4) мас.%, условия согласно таблице 1.

Критическая конверсия и молекулярно-массовое распределение

Критическую конверсию гелеобразования определяли по кинетическим кривым в момент потери системой текучести.

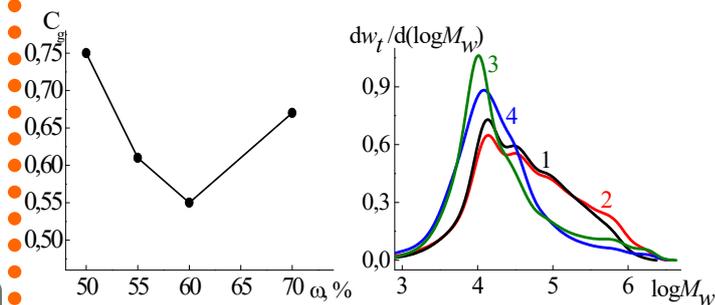


Рисунок 2. Зависимость критической конверсии гелеобразования от содержания н-бутанола

Рисунок 3 – ММР полимеров, получаемых «живой» радикальной полимеризацией стирола и дивинилбензола ($[\text{СТ}]_0:[\text{ДВБ}]_0 = 100:1.17$) в присутствии 50 (1), 55 (2), 60 (3) и 70 (4) мас.% н-бутанола вблизи гель-точки. Площади под кривыми нормированы к единице.



Рисунок 4 – пример разделения системы на две фазы при содержании н-бутанола 60 и более мас.%. ←

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Методом трехмерной радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей получены сополимеры стирола и дивинилбензола в присутствии 50, 55, 60 и 70 мас.% н-бутанола. Определена их критическая конверсия гелеобразования, которая лежит в пределах 55-75%.

При содержании осадителя 60 и более % происходит осаждение полимера с разделением системы на две фазы. При содержании осадителя менее 60% выведение высокоразветвленных макромолекул из полимеризующей системы происходит в результате окклюирования «подвешенных» двойных связей, так как окклюирование препятствует взаимодействию высокоразветвленных макромолекул с радикалами. Однако взаимодействие линейных и слабоветвленных макромолекул с радикалами других макромолекул не ограничивается, что позволяет им достичь высокоразветвленного состояния.