

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

### IV. СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИИЗОБУТИЛЕН—ХЛОРОПРЕН

В. А. ДАНИЕЛЯН и Р. В. ЕГОЯН

Исследованы два образца, представляющие средние „привитые“ фракции продуктов радикальной полимеризации хлоропрена, инициированной соответственно гидроперекисью кумола (ГПК) и динитрилом азоизомасляной кислоты (ДНАМК) в присутствии полиизобутилена. Методом светорассеяния, согласно теории Бенуа относительно сополимерных систем, обладающих полидисперсностью по составу и массе, измерены кажущиеся средневесовые молекулярные веса названных образцов в шести растворителях, с показателями преломления от 1,4445 до 1,5598 и найдены истинные средневесовые молекулярные веса: для первого образца —  $2,15 \cdot 10^5$ , для второго —  $4,00 \cdot 10^5$ . Установлено, что в отличие от ГПК, ДНАМК не способен инициировать привитую сополимеризацию хлоропрена на полиизобутилене и приводит к образованию лишь смеси гомополимеров. Одновременным измерением молекулярных весов гомополимерных фракций продуктов реакции установлено, что привитый сополимер, полученный с ГПК, состоит в среднем из полиизобутиленового скелета со средним  $\bar{M}_w = 7,4 \cdot 10^5$  и четырех разветвлений с  $\bar{M}_w = 3,15 \cdot 10^5$ . В ходе реакции полимеризации хлоропрена в массе в присутствии полиизобутилена, при концентрации 3% молекулярный вес последнего увеличивается.

В предыдущей работе одного из авторов совместно с Шагиняном [1] было сообщено о синтезе привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен методом радикальной полимеризации хлоропрена в присутствии полиизобутилена, в растворе или массе.

Фракционным осаждением продуктов реакции, а также определением химического состава и вискозиметрированием выделенных фракций было показано, что из применяемых инициаторов — гидроперекись кумола (ГПК), динитрил азоизомасляной кислоты (ДНАМК) и перекись бензоила (ПБ) только первый способен инициировать привитую сополимеризацию в условиях опытов. Вискозиметрически измеренные средние молекулярные веса полиизобутиленовых фракций оказались увеличенными по сравнению с молекулярным весом исходного полиизобутилена, а полихлоропреновые фракции имели разные средние молекулярные веса, в случае полимеризации в равных условиях, с применением указанных трех инициаторов. Это указывает на очевидное взаимодействие как радикалов инициаторов, так и макро-радикалов растущих цепей полихлоропрена с полиизобутиленом, приводящее к изменению молекулярных весов полиизобутилена и образовавшегося гомополихлоропрена.

Нам показалось интересным светодисперсионное изучение средних фракций (сополимеров) для окончательного заключения об эффективности инициаторов и, что самое главное, для определения частоты прививки и длины прививаемых полихлоропреновых цепей. Изучены два образца, представляющие средние фракции продуктов полимеризации хлоропрена в массе, иницированной ГПК и ДНАМК, в присутствии полиизобутилена.

*Светорассеяние разбавленных растворов сополимеров.* Релеевское рассеяние света растворами гомополимеров дает однозначные средневесовые молекулярные веса, не зависящие от природы растворителя. Однако, для сополимеров, как статистических, так и блок или привитых, измеренные молекулярные веса имеют разные значения в разных растворителях. Это связано с композиционной неоднородностью сополимеров. Теория светорассеяния растворами сополимеров была разработана сравнительно недавно Бенуа и Бушуком [2] после того, как было установлено их аномально интенсивное рассеяние при весьма малых инкрементах показателя преломления [3]. Последняя величина для сополимеров в данном растворителе зависит только от химического состава и не зависит от молекулярного весового распределения, как и для смеси полимеров, и аддитивно складывается по уравнению  $\nu = x_A \nu_A + (1 - x_A) \nu_B$ , где  $\nu$  — инкремент показателя преломления  $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$  сополимера, состоящего из мономеров  $A$  и  $B$ , инкременты гомополимеров которых в данном растворителе соответственно  $\nu_A$  и  $\nu_B$ ;  $x_A$  — весовая доля гомополимера  $A$  в сополимере.

В общем случае, когда образец полидисперсен и по молекулярному весу и по химическому составу и характеризуется рядом молекул с весом  $M_i$  и составом  $x_i$  с относительной концентрацией  $\gamma_i$ , классическое экспериментальное определение средневесового молекулярного веса дает кажущееся значение

$$M_{\text{квж.}} = \frac{1}{\nu} \sum_i \gamma_i M_i \nu_i^2, \quad (1)$$

где  $\nu_i$  — инкремент молекул состава  $x_i$ .

Согласно Бенуа и сотр. [2],  $M_{\text{квж.}}$  связано с истинным средневесовым молекулярным весом  $\bar{M}_w$  сополимера, состоящего из гомополимерных компонентов  $A$  и  $B$  с молекулярными весами  $M_A$  и  $M_B$  соотношением:

$$M_{\text{квж.}} = \bar{M}_w + 2P \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} + Q \left( \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} \right)^2, \quad (2)$$

где

$$2P = \sum_i \sum_j \gamma_i M_{ij} \delta x_i = (1 - x_A) (M_w - M_B) - x_A (M_w - M_A) \quad (3)$$

$$Q = \sum_i \sum_j \gamma_i M_{ij} \delta x_i^2 = x_A (1 - x_A) (M_A + M_B - M_{\square}). \quad (4)$$

В этих выражениях суммирование производится дважды, по различным составам молекул ( $i$ ) и по различным молекулярным весам ( $j$ ).  $\delta x_i = x_i - x$  обозначает отклонение состава  $i$ -ой частицы от среднего состава  $x$ . Таким образом, параметры  $P$  и  $Q$  имеют определенный смысл и являются мерой дисперсности сополимера по массе или композиции.

По измерениям  $M_{\text{квж}}$  сополимера в разных растворителях получаются значения, график зависимости которых от соответствующих величин  $(v_A - v_B)/v$  представляет параболу. Значение функции в точке  $(v_A - v_B)/v = 0$  (отрезок, полученный на оси  $M_{\text{квж}}$  в точке ее пересечения параболой) и будет представлять истинный средневесовой молекулярный вес сополимера  $M_w$ . В принципе, измерение  $M_{\text{квж}}$  в трех растворителях позволяет вычислить все три неизвестные величины  $M_w$ ,  $P$  и  $Q$ , а также  $M_A$  и  $M_B$ . В частном случае *однородного состава цепей*  $\delta x_i = 0$ , а  $P = Q = 0$  и уравнение (2) дает  $M_{\text{квж}} = M_w$ , а из (3) и (4) получается  $M_A = xM_w$  и  $M_B = (1 - x)M_w$ . В случае смеси двух гомополимеров  $A$  и  $B$  с молекулярными весами  $M_A$  и  $M_B$  и относительной концентрацией  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$

$$P = x(1 - x)(M_A - M_B), \quad Q = x(1 - x)[(1 - x)M_A + xM_B],$$

а уравнения (1) приводит к

$$M_{\text{квж}} = \frac{1}{v^2} (v_A^2 \gamma_A M_A + v_B^2 \gamma_B M_B). \quad (5)$$

### Полученные результаты и их обсуждение

Были исследованы как вторые фракции (ПП) продуктов реакций с использованием инициаторов ГПК и ДНАМК, так и соответствующие первые и третьи гомополимерные фракции, соответственно полиизобутилен (ПИБ) и полихлоропрен (ПХ). Определенные элементарным анализом химические составы средних фракций очень близки: 1) для образца, полученного с ГПК (ПП-1), ПХ=88,4% ( $x_A = 0,884$ ), ПИБ=11,6% ( $x_B = 0,116$ ); 2) для образца, полученного с ДНАМК (ПП-II), ПХ=89,7% ( $x_A = 0,897$ ), ПИБ=10,3% ( $x_B = 0,103$ ). Гомополимерные фракции в обоих случаях имели составы, очень близкие к теоретическим.

Были определены средневесовые молекулярные веса ( $\bar{M}_w$ ) всех фракций: для ПП в шести растворителях, указанных ниже, для ПХ в четыреххлористом углероде, для ПИБ в бромбензоле. В последнем растворителе был определен также молекулярный вес исходного ПИБ.  $\bar{M}_w$  были определены по известному соотношению

$$\left( \frac{Kc}{R_{90}} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2C + \dots, \quad \text{где } K = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N} \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2.$$

Здесь  $c$  — концентрация полимера [г/мл] в данном растворителе с показателем преломления  $n$ , в котором инкремент показателя преломления данного полимера или сополимера  $\frac{dn}{dc}$ ,  $\lambda$  — длина волны света (для зеленой линии ртутной лампы 546 мμ),  $N$  — число Авогадро,  $R_{90}$  — избыточная интенсивность рассеянного света [см<sup>-1</sup>],  $A_2$  — второй вириальный коэффициент.

Измеренные для гомополимеров инкременты в разных растворителях  $\nu_A$  и  $\nu_B$ , а также вычисленные по этим данным инкременты для ПП—I и ПП—II,  $\nu_I$  и  $\nu_{II}$  и соответствующие величины  $\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)_I$  и  $\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)_{II}$  приведены в таблице 1.

Таблица 1

Растворитель	$n_D^{20}$	$\nu_A$	$\nu_B$	$\nu_I$	$\nu_{II}$	$\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)_I$	$\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)_{II}$
1. Хлороформ	1,4445	0,0920	0,0586	0,0881	0,08875	0,379	0,376
2. Четыреххлористый углерод	1,4597	0,0855	0,0455	0,0808	0,0815	0,496	0,491
3. Тoluол	1,4960	0,0520	0,008	0,0468	0,04752	0,940	0,926
4. м-Ксилол	1,4967	0,1518	0,0104	0,0470	0,04757	0,882	0,871
5. Хлорбензол	1,5239	0,0290	-0,021	0,02316	0,02391	2,16	2,095
6. Бромбензол	1,5598	-0,0033	-0,0595	-0,0099	-0,0091	-5,68	-6,17

Вычисленные по данным таблицы 1 константы Дебая  $K$ , а также определенные по данным светорассеяния растворов ПП—I и ПП—II в указанных растворителях, отношения  $\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0}$  и кажущиеся среднемолекулярные веса  $\bar{M}_{квж}$  для ПП—I и ПП—II приведены в таблице 2.

Таблица 2

Растворитель	$K_I$	$K_{II}$	ПП—I		ПП—II	
			$\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0}$	$\bar{M}_{квж} \cdot 10^{-6}$	$\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0}$	$\bar{M}_{квж} \cdot 10^{-5}$
1. Хлороформ	$5,94 \cdot 10^{-8}$	$6,06 \cdot 10^{-8}$	$0,475 \cdot 10^{-6}$	2,10	$0,265 \cdot 10^{-5}$	3,78
2. Четыреххлористый углерод	$5,10 \cdot 10^{-8}$	$5,21 \cdot 10^{-8}$	$0,480 \cdot 10^{-6}$	2,08	$0,27 \cdot 10^{-5}$	3,71
3. Тoluол	$1,81 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-8}$	$0,464 \cdot 10^{-6}$	2,16	$0,17 \cdot 10^{-5}$	5,90
4. м-Ксилол	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$1,87 \cdot 10^{-8}$	$0,484 \cdot 10^{-6}$	2,07	$0,24 \cdot 10^{-5}$	4,17
5. Хлорбензол	$0,458 \cdot 10^{-8}$	$0,489 \cdot 10^{-8}$	$0,455 \cdot 10^{-6}$	2,20	$0,17 \cdot 10^{-5}$	5,90
6. Бромбензол	$0,875 \cdot 10^{-9}$	$0,743 \cdot 10^{-9}$	$0,33 \cdot 10^{-6}$	3,03	$0,33 \cdot 10^{-6}$	30,4

Графики зависимостей  $\frac{Kc}{R_{90}} = f(c)$  для ПП—I и ПП—II и  $\bar{M}_{\text{кжж}} = f\left(\frac{v_A - v_B}{v}\right)$  для ПП—I и ПП—II представлены соответственно на рис. 1, 2, 3 и 4. Из рис. 3 и 4 видно, что истинные средневесовые молекулярные веса  $\bar{M}_{\text{шпп-I}} = 2,15 \cdot 10^6$  и  $\bar{M}_{\text{шпп-II}} = 4,0 \cdot 10^5$ .

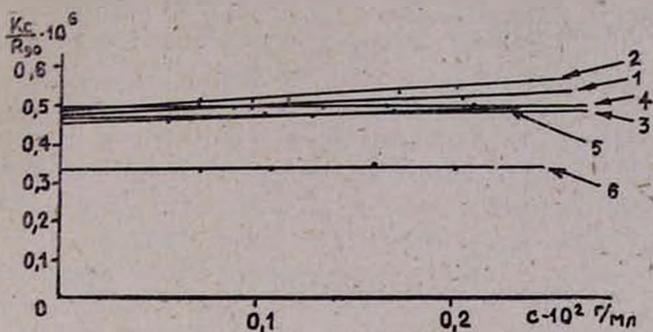


Рис. 1. Зависимость  $\frac{Kc}{R_{90}}$  от концентрации растворов ПП—I в растворителях: 1) хлороформе, 2) четыреххлористом углероде, 3) толуоле, 4) *m*-ксилоле, 5) хлорбензоле, 6) бромбензоле.

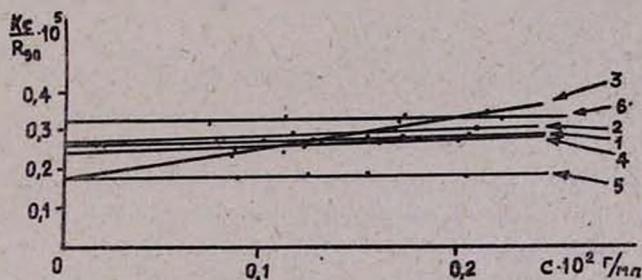


Рис. 2. Зависимость  $\frac{Kc}{R_{90}}$  от концентрации растворов ПП—II в растворителях: 1) хлороформе, 2) четыреххлористом углероде, 3) толуоле, 4) *m*-ксилоле, 5) хлорбензоле, 6) бромбензоле (масштаб  $\frac{Kc}{R_{90}} \cdot 10^5$ ).

В таблице 3 приведены результаты определения  $\bar{M}_w$  гомополимерных ПИБ исходного, фракций ПИБ—I и ПИБ—II в бромбензоле, а также ПХ—I и ПХ—II в четыреххлористом углероде.

Определенные из совместного решения системы трех уравнений типа (2) для точек параболы ПП—II с абсциссами  $\frac{v_A - v_B}{v} = 0,491$ , 2,095 и (-6,17) найдены величины  $\bar{M}_{\text{шпп-II}} = 3,72 \cdot 10^5$ ,  $P = -0,43 \cdot 10^4$  и  $Q = 0,173 \cdot 10^5$ .

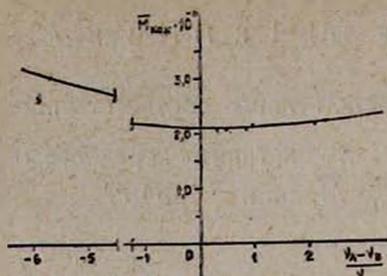


Рис. 3. Зависимость кажущихся средневесовых молекулярных весов ПП—I в разных растворителях от соответствующих величин  $(v_A - v_B)/v$ .

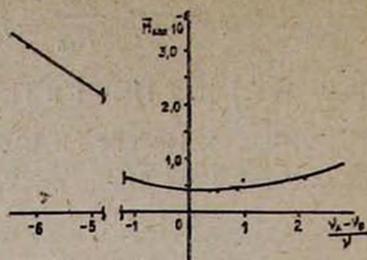


Рис. 4. Зависимость кажущихся средневесовых молекулярных весов ПП—II в разных растворителях от соответствующих величин  $(v_A - v_B)/v$ .

Таблица 3

Полимер	$K$	$\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$
1. ПИБ исходный	$3,175 \cdot 10^{-8}$	$0,140 \cdot 10^{-5}$	7,16
2. ПИБ—I	$3,175 \cdot 10^{-8}$	$0,135 \cdot 10^{-5}$	7,40
3. ПИБ—II	$3,175 \cdot 10^{-8}$	$0,125 \cdot 10^{-5}$	8,00
4. ПХ—I	$5,74 \cdot 10^{-8}$	$0,285 \cdot 10^{-5}$	3,51
5. ПХ—II	$5,74 \cdot 10^{-8}$	$0,510 \cdot 10^{-5}$	1,965

Суммирование полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

Образец ПП—II представляет смесь гомополимеров ПХ и ПИБ. Действительно, совместно решая два уравнения типа (5), составленных для значений  $M_{квж}$  в растворителях, в которых инкременты для ПХ и ПИБ селективно максимальны (хлороформ и бромбензол), находим значения молекулярных весов составных компонентов смеси  $\bar{M}_{ПХ} = 3,56 \cdot 10^5$  и  $\bar{M}_{ПИБ} = 6,82 \cdot 10^5$ . Одновременно, из предположения о смеси гомополимеров, среднее расчетное значение  $\bar{M}_{ПП-II}$  будет  $0,897 \cdot 3,66 \cdot 10^5 + 0,103 \cdot 6,82 \cdot 10^5 = 3,89 \cdot 10^5$ , что очень близко к найденному по параболе и рассчитанному значениям  $4,0 \cdot 10^5$  и  $3,72 \cdot 10^5$ .

Очень высокое значение  $\bar{M}_{ПП-I} = 2,15 \cdot 10^6$  исключает возможность наличия смеси гомополимеров и говорит в пользу привитой структуры. Из предположения о среднем молекулярном весе полиизобутиленового скелета  $7,4 \cdot 10^5$  и степени полимеризации полихлоропреновых ветвей, равной таковой у гомополимерной фракции ( $M_w = 3,51 \cdot 10^5$ ), на каждую привитую молекулу ПИБ приходится в среднем 4 ответвления.

Приведенные в настоящей работе данные хорошо согласуются с выводами, сделанными в нашей предыдущей работе [1], и еще раз подтверждают неспособность ДНАМК инициировать прививку хлоро-

прена на ПИБ, что согласуется с предположением Долгопоска и сотрудников [4] о малой активности четвертичных радикалов  $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$  в реакции отрыва атома водорода от насыщенных углеводородов. Высокая активность ГПК в этой реакции, вероятно, связана с возможностью возникновения очень активных радикалов  $\text{CH}_3^{\cdot}$  [5] вследствие разложения промежуточных оксикумиленов радикалов по схеме  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{CH}_3^{\cdot}$  [6]. Как и в предыдущей нашей работе, большие молекулярные веса фракций ПИБ по сравнению с исходным ПИБ, можно объяснить взаимодействием и рекомбинацией их макрорадикалов при концентрациях больше 2% [7]. Последние могут возникнуть вследствие передачи цепи от макрорадикалов полихлоропрена (в случае ДНАМК) или отрывом H атома (преимущественно в случае ГПК). Наконец, смесь гомополимеров во фракции ПП—II, по всей вероятности, составлена из высокомолекулярной части фракции ПХ—II и сольватированной (а не деструктурированной, как предполагалось в [1]) части фракции ПИБ—II. Во всяком случае, изменение распределения по молекулярным весам исходного полимера налицо и должно быть учтено при любой реакции привитой полимеризации.

### Экспериментальная часть

Изученные образцы синтезированы и фракционированы по методике, описанной ранее [1], и подготовлены к измерениям после повторного осаждения метанолом из бензольных растворов и сушки под остаточным давлением в 1—2 мм рт. ст. и температуре, не выше 50°C до постоянного веса. Для измерений инкрементов показателей преломления и светорассеяния растворов использовались растворители одинаковых партий, во избежание возможных ошибок. Вся использованная посуда, а также кюветы для светорассеяния, были тщательно очищены и обеспылены, а растворы и растворители были обеспылены повторным фильтрованием через стеклянный фильтр Шотта № 3 или № 4. Оптическая чистота растворителей проверялась отсутствием асимметрии индикатрисы светорассеяния под углом 45° и 135°. Инкременты показателей преломления растворов были измерены на рефрактометре ИРФ-23 типа Пульфриха, снабженном натриевой лампой и термостатированной при  $20 \pm 0,05^\circ$  кюветой. Измерение светорассеяния растворов производилось на фотоэлектрическом нефелометре ФПС-1 конструкции ЦКБ АН СССР. Прибор снабжен осветителем—ртутной лампой ДРШ-250 и тремя светофильтрами, пропускающими белый, синий и зеленый свет. Нами была использована зеленая линия с  $\lambda = 546 \text{ м}\mu$ . Рассеянный свет детектировался фотоумножителем ФЭУ-35, соединенным по дифференциальной нулевой потенциометрической схеме со вторым ФЭУ-35 канала сравнения, на который падала определенная часть первичного светового пучка, величина которой регулировалась поляридом. Дифференциальный сигнал, после усиления,

подавался на самописец электронного потенциометра ПСИ-02. Шкала последнего была калибрована в  $см^{-1}$  по двум эталонным жидкостям: с известными  $R_{90}$ : бензол ( $R_{90} = 16,5 \cdot 10 \text{ см}^{-1}$ ) и сероуглерод ( $R_{90} = 72,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ).

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 16 II 1966

## ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ԷԼԱՍՏՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

IV. ՊՈԼԻԻՋՈՐՈՒՑԻՎԵՆ-ՔԼՈՐԱԳՐԵՆ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ  
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՑՐՈՒՄԸ

Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ և Ռ. Վ. ԵՂՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պոլիիզոբուտիլենի վրա պոլիքլորապրենային ճյուղերի պատվաստման ռեակցիայում կոմոլի հիդրոպերօքսիդ (ԿՀՊ) և ազո-իզոկարագաթթվի դինիտրիլ (ԱԿԴՆ) հարուցիչների ակտիվությունը պարզելու համար կատարված է նշված հարուցիչներով ստացված և կոտորակային նստեցմամբ անջատված «պատվաստված» ֆրակցիաների նմուշների ուսումնասիրությունը լուսացրման միջոցով:

Համատեղ պոլիմերների միջին կշռային մոլեկուլային կշռի որոշման Բենուայի տեսության համաձայն  $1,4445$ -ից մինչև  $1,5598$  բեկման ցուցիչ ունեցող վեց լուծիչներում որոշված են երկու պոլիմերային նմուշների մոլեկուլային կշռները: Հստ ստացված արդյունքների արված է եզրակացություն այն մասին, որ ԱԿԴՆ-ով ստացված նմուշը հոմոպոլիմերների խառնուրդ է, միջին ԿՀՊ-ով սինթեզված նմուշը պատվաստված համատեղ պոլիմեր է, որի մոլեկուլային կշռն է  $2,15 \cdot 10^6$ , և կաղմված է  $7,4 \cdot 10^5$  մոլեկուլային կշռ ունեցող պոլիիզոբուտիլենային հիմնական իրանից, որի վրա պատվաստված են միջին հաշվով  $3,51 \cdot 10^5$  մոլեկուլային կշռ ունեցող չորս պոլիքլորապրենային ճյուղեր: Կոտորակային նստեցումով անջատված հոմոպոլիմերային ֆրակցիաների ուսումնասիրությունից եզրակացվում է նաև, որ ռեակցիայի ընթացքում տեղի է ունենում պատվաստման ենթակա պոլիիզոբուտիլենի միջին մոլեկուլային կշռի մեծացում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Даниелян, К. М. Шагинян, Арм. хим. ж., 19, 889 (1966).
2. W. Bushuk, H. Benoit, C. r., 246, 3167 (1958); Can. J. Chem., 36, 1616 (1958).
3. R. Rivest, M. Rinfret, J. Chem. Phys., 18, 1513 (1950).
4. С. Е. Бреслер, Б. А. Долгопосок, В. А. Кроль, С. Я. Френкель, ЖОХ, 26, 2200 (1956); Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, П. М. Романов, ЖОХ, 24, 1775 (1954).
5. Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, Т. Н. Куреньгина, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 311.
6. М. S. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 16, 113 (1951).
7. Л. М. Романов, Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, ДАН СССР, 105, 298 (1955).