

**ПЛАСТИФИКАЦИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ И СТИРОЛА**

***В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ,
Н. П. Павличенко***

Среди разнообразных блок-сополимеров особый интерес проявляется в последнее время к блок-сополимерам, содержащим полярные и неполярные участки в составе одной макромолекулы. Такие блок-сополимеры, будучи дифильными по своей природе, проявляют интересные свойства как детергенты, эмульгаторы, защитные коллоиды и пр. [1]. В конденсированном состоянии свойства таких блок-сополимеров представляют своеобразное сочетание свойств исходных гомополимерных компонентов.

В настоящей работе сделана попытка изучить особенности пластификации полярными и неполярными пластификаторами блок-сополимеров содержащих отрезки макромолекул различной полярности.

В качестве объектов были выбраны блок-сополимеры весьма различных по полярности веществ — акриловой кислоты и стирола — и изучено действие глицерина и тетралина на эти блок-сополимеры.

Экспериментальная часть

Получение блок-сополимеров. а) Блок-сополимеры акриловой кислоты и стирола были синтезированы путем полимеризации акриловой кислоты, инициируемой полистирольными радикалами, образовавшимися в результате предварительной полимеризации стирола в эмульсии.

Реакционную смесь, содержащую 5 мл стирола, 5 мл воды, 0,001 г перекиси бензоила (0,02% по отношению к весу стирола) и 0,02 г олеата натрия при интенсивном перемешивании в токе азота нагревали в течение 7 час. до 90°. После этого в реакционную колбу прибавляли по каплям в течение 15 мин. 5 мл акриловой кислоты, предварительно насыщенной азотом, и затем нагревали реакционную смесь в течение 3 час.

Состав полученного блок-сополимера, согласно данным элементарного микроанализа, отвечал 48% полистирола и 52% полиакриловой кислоты.

Поскольку полимеризация акриловой кислоты происходит на уже образовавшихся полистирольных радикалах, получается блок-сополимер, макромолекулы которого содержат сравнительно длинные чередующиеся друг с другом участки полиакриловых и полистирольных цепей. В дальнейшем этот блок-сополимер будем обозначать как блок-сополимер типа I.

Интересно отметить, что продукт не содержит гомополимеров акриловой кислоты и стирола. Это подтверждено сохранением веса блок-сополимера при длительном кипячении его в воде и бензоле, после чего в указанных растворителях не обнаружено следов гомополимеров.

б) Были синтезированы также блок-сополимеры акриловой кислоты и сополимера акриловой кислоты и стирола. Для этого был использован метод эмульсионной полимеризации этих мономеров на границе раздела фаз [2]. Методика получения этих блок-сополимеров отличалась от предыдущей тем, что в реакционной смеси одновременно присутствовали и

акриловая кислота, и стирол. Этим методом был получен ряд блок-сополимеров различного состава, содержащих от 10 до 99% акриловой кислоты. Как и при получении блок-сополимеров типа I, в продуктах реакции не были обнаружены гомополимеры акриловой кислоты и стирола. В дальнейшем блок-сополимеры этого типа будем обозначать цифрой II.

В таблице представлен состав полученных блок-сополимеров типа II (по данным микронализа).

Состав полученных блок-сополимеров типа II

№ по пор.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Количество стирола, вес. %	1,0	9,5	26,5	36,4	46,0	52,0	58,8	67,8	90,5
Количество акриловой кислоты, вес. %	99,0	90,5	73,5	63,6	54,0	48,0	41,2	32,2	9,5

Согласно [2], в таких условиях проведения полимеризации вследствие близкой реакционной способности и взаимной растворимости акриловой кислоты и стирола при инициировании полимеризации в масляной фазе длинные участки полистирола не образуются. Реакция полимеризации, начавшаяся в масляной фазе, приводит к образованию в ней сополимера акриловой кислоты и стирола, растущий полимерный радикал которого на границе раздела фаз инициирует полимеризацию акриловой кислоты, растворенной в воде. В результате в образовавшемся продукте блоки сополимера акриловой кислоты и стирола чередуются с блоками чистой полиакриловой кислоты.

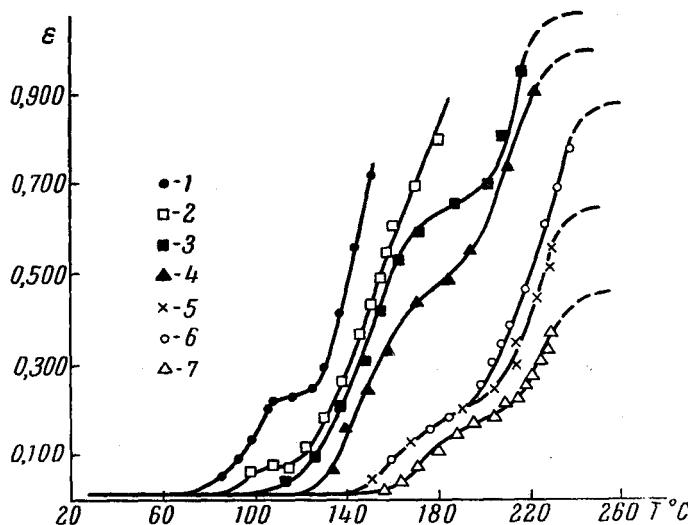


Рис. 1. Термомеханические свойства блок-сополимеров акриловой кислоты (АК) и стирола (СТ) (типа II)

1 — 100% СТ; 2 — 90% СТ + 10% АК; 3 — 59% СТ + 41% АК;
4 — 52% СТ + 48% АК; 5 — 46% СТ + 54% АК; 6 — 49% СТ + 51%
АК (тип 1); 7 — 36% СТ + 64% АК

Исследование термомеханических свойств. Термомеханические испытания проводили на динамометрических весах. Измеряли деформацию блок-сополимеров под действием нагрузки 30 Г/мм^2 в широком интервале температур. Образцы блок-сополимеров готовили в виде таблеток весом 0,25 г путем прессования при 110° . Результаты термомеханических испытаний образцов представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, введение в макромолекулы полистирола 10% акриловой кислоты (кривая 2) вызывает повышение температуры стекловаления (T_c) и уменьшение высокоэластической деформации по сравнению с образцом чистого полистирола (кривая 1). При дальнейшем увеличении содержания акриловой кислоты в блок-сополимерах происходит дальнейшее повышение T_c и наступает потеря способности к вязкому течению (кривые 3—7).

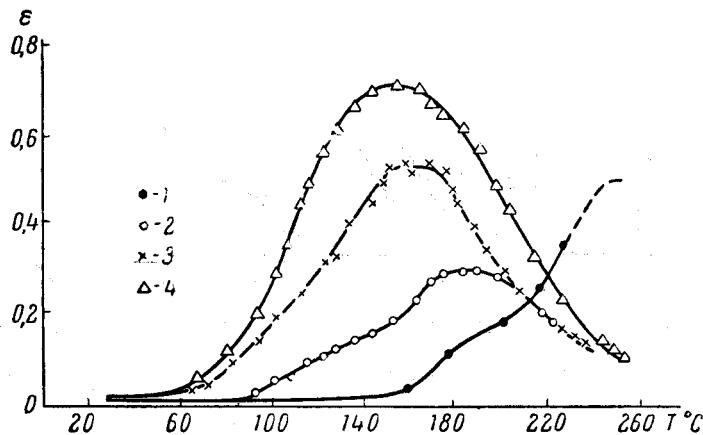


Рис. 2. Пластификация блок-сополимера (№ 4, типа II) глицерином

1 — без глицерина; 2 — 10 вес. % глицерина; 3 — 20% глицерина;
4 — 40% глицерина

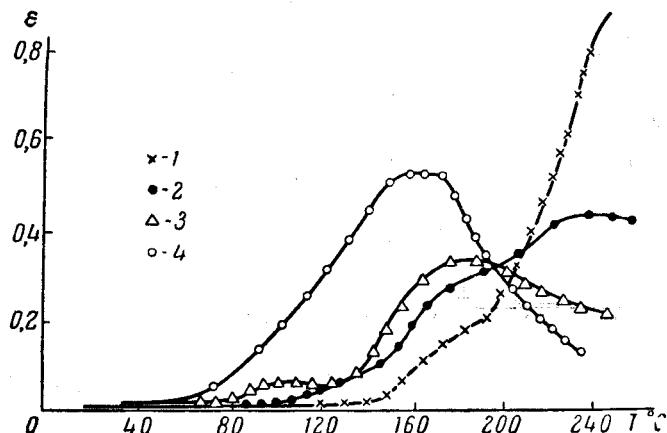


Рис. 3. Пластификация блок-сополимеров типа I и II глицерином

Тип I: 1 — без глицерина; 2 — 10%; 3 — 20% глицерина; № 4 типа II;
4 — 20% глицерина

Отметим, что блок-сополимер типа I, содержащий более длинные участки полистирола (кривая 6), имеет ту же T_c , что и блок-сополимер типа II, практически с тем же соотношением компонентов, но содержащий короткие участки полистирола (кривая 5).

Пластификация. Некоторые из полученных блок-сополимеров были подвергнуты действию различных пластификаторов. Навески полимера и пластификатора тщательно смешивали, а затем выдерживали в течение суток при 50—60°.

Пластифицировали блок-сополимер типа I, содержащий 48% стирола, и блок-сополимеры № 4 и № 9 типа II (см. таблицу). Результаты термомеханических испытаний пластифицированных блок-сополимеров представлены на рис. 2—7.

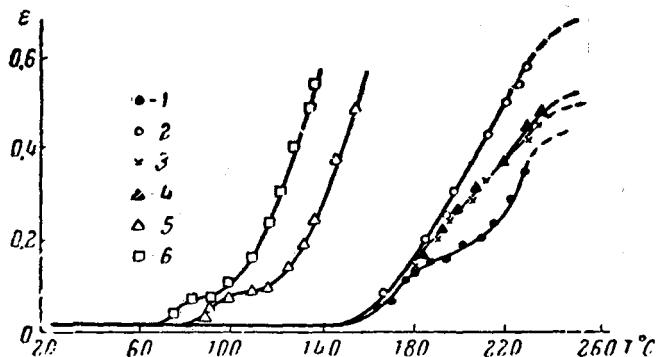


Рис. 4. Пластификация блок-сополимеров типа II тетралином

Блок-сополимер № 4: 1 — без тетралина; 2 — 10%; 3 — 20%; 4 — 30% тетралина; № 9: 5 — без тетралина; 6 — 18% тетралина

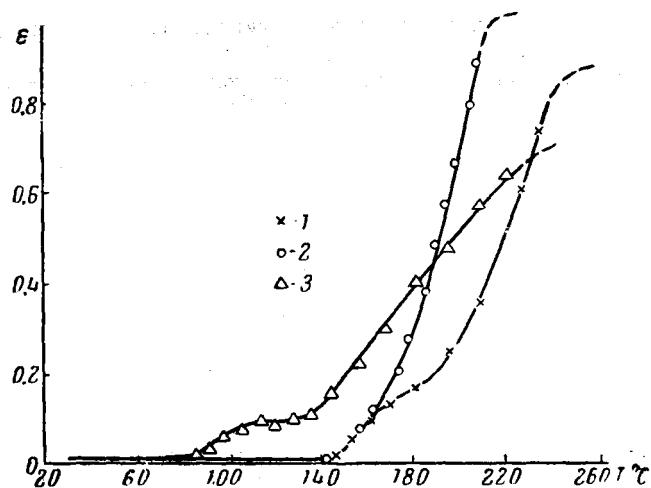


Рис. 5. Пластификация блок-сополимера типа I тетралином
1 — без тетралина; 2 — 10%; 3 — 26% тетралина

На рис. 2 видно, что при введении в качестве пластификатора глицерина наблюдается резкое снижение T_c блок-сополимера. Первые порции глицерина приводят к снижению T_c , пропорциональному молярной доле глицерина. При дальнейшем увеличении содержания глицерина снижение T_c уменьшается и, наконец, совсем прекращается.

В случае блок-сополимера типа I, содержащего длинные участки полистирола, T_c при добавлении глицерина не снижается ниже T_c чистого полистирола (рис. 3, кривые 2—3).

Интересно отметить, что увеличение деформации с температурой для пластифицированных глицерином образцов прекращается в области температур 150—170°. При дальнейшем повышении температуры даже наблюдается уменьшение деформируемости образцов (кривые 2—4, рис. 2 и кривые 2—3, рис. 3). Мы неоднократно убеждались, что при

этих температурах происходит отверждение образцов, которое сопровождается их переходом в нерастворимое состояние. Такое поведение связано с процессами структурирования, происходящими при повышенных температурах за счет этерификации карбоксильных групп акрило-

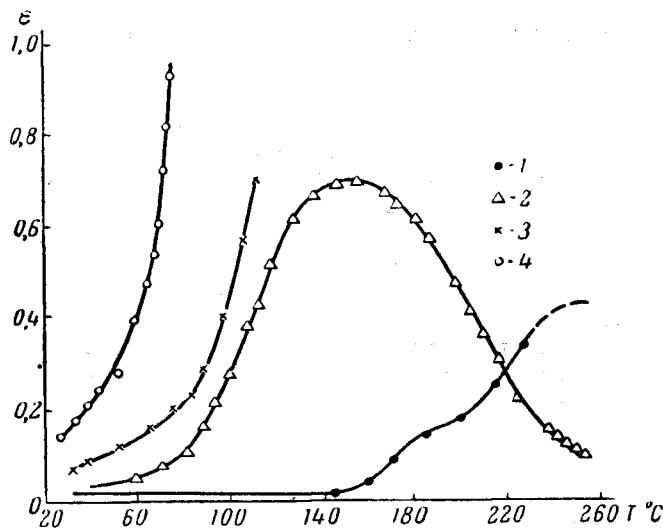


Рис. 6. Совместная пластификация блок-сополимера № 4 типа II глицерином и тетрагидрофураном

1—без пластификаторов; 2—40% глицерина; 3—40% глицерина + 5% тетрагидрофурана; 4—40% глицерина + 20% тетрагидрофурана

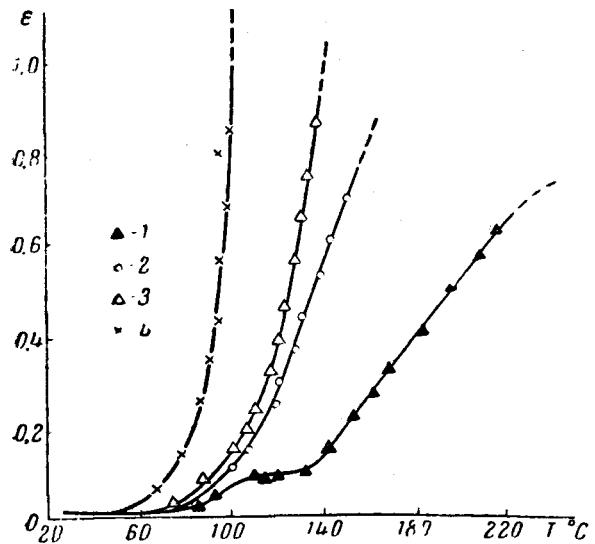


Рис. 7. Совместная пластификация блок-сополимера типа I глицерином и тетрагидрофураном

1—без пластификаторов; 2—5% глицерина + 25% тетрагидрофурана; 3—5% глицерина + 35% тетрагидрофурана; 4—10% глицерина + 50% тетрагидрофурана

вой кислоты молекулами глицерина. Таким образом добавление глицерина в данном случае не только пластифицирует полимер, но и превращает термопластичный материал в термореактивный.

При наличии в макромолекулах блок-сополимера более длинных полистирольных участков (кривые 2—3, рис. 3) блок-сополимер после

структуро $\ddot{\text{r}}$ ования сохраняет способность к значительным обратимым деформациям.

При введении неполярного пластификатора тетралина в блок-сополимер типа II (рис. 4) совсем не наблюдается изменения T_c (кривые 1—4).

При введении больших количеств тетралина в образец типа I (рис. 5) появляется некоторая деформируемость, характеризуемая, однако, более высоким значением модуля, чем обычная высокоэластическая деформация полистирола (кривые 2—3). Пластификация тетралином сказывается также в случае блок-сополимера типа II, содержащего 10% акриловой кислоты (кривые 5—6, рис. 4). Следует отметить, что в последнем случае при достаточно высоких температурах образец блок-сополимера переходит в вязко-текучее состояние, в отличие от предыдущих образцов, представленных на рис. 4—5.

При совместном действии полярного и неполярного пластификатора наблюдается непрерывное снижение T_c блок-сополимеров (рис. 6 и 7). Аналогичный эффект имеет место при введении пластификатора смешанного типа, например дибутилфталата.

Обсуждение результатов

В свете полученных данных возникает вопрос о расположении полярных и неполярных участков макромолекул в структуре блок-сополимеров, состоящих из компонентов резко различающейся полярности.

Можно предположить, что в таких блок-сополимерах существуют микрообласти, в которых группируются участки макромолекул одинаковой полярности. Это представление выглядит весьма правдоподобным, если вспомнить, что в соответствии с работами Слонимского и Воюцкого и др. [3] механическая смесь или раствор макромолекул такого полярного полимера, как полиакриловая кислота, и неполярного, как полистирол, должна расслаиваться из-за взаимной нерастворимости компонентов.

В блок-сополимере, макромолекулы которого состоят из длинных чередующихся участков различной полярности, т. е. из цепей полиакриловой кислоты и полистирола, связанных химическими связями, должна наблюдаться такая же тенденция к расслаиванию. Конечно, в этом случае нельзя ожидать полного макроразделения компонентов блок-сополимера, однако вполне вероятно образование микрообластей, в которые отобраны участки цепей, имеющие близкую полярность. Этот отбор может происходить, например, в процессе сополимеризации при выпадении в осадок образующегося блок-сополимера или при переосаждении его из раствора.

В блок-сополимерах стирола и изопрена, синтезированных Коротковым с сотрудниками [4], судя по наблюдениям, сделанным этими авторами, можно, по-видимому, также предположить существование подобных микрообластей.

Для проверки этого предположения в пленку из блок-сополимера № 7 типа II был введен тетралин, который вызвал увеличение пленки в весе и помутнение. После полного удаления тетралина из пленки она вновь стала более прозрачной. Помутнение пленки вызвано увеличением в объеме микрообластей, обогащенных стиролом, при проникновении в них тетралина. При испарении тетралина подвижность полистирольных отрезков достаточна, чтобы они смогли заполнить образующиеся пустоты.

В таком случае при действии полярного и неполярного пластификаторов происходит избирательное растворение пластификатора в микрообластях сходной с ним полярности.

При действии глицерина на блок-сополимеры типа II растворение пластификатора происходит в основном в микрообластях, обогащенных акриловой кислотой. Это приводит к уменьшению T_c микрообластей полиакриловой кислоты и к снижению температуры размягчения всего-

образца в целом. Области, обогащенные полистиролом, оказываются практически незатронутыми. Поэтому после насыщения полиакриловых микрообластей глицерином снижение температуры размягчения блок-сополимера прекращается (см. рис. 2). Образец становится эластичным только после достижения T_c непластифицированного полистирола (около 80°).

Это особенно ясно видно в случае блок-сополимера типа I, где благодаря большим длинам полистирольных участков микрообласти полистирола относительно велики (рис. 3).

В случае блок-сополимера типа II, где наряду с микрообластями чистой полиакриловой кислоты присутствуют микрообласти сополимера стирола и акриловой кислоты относительно меньшего размера, при введении глицерина наблюдается незначительное снижение температуры размягчения образца (рис. 3, кривая 4) по сравнению с температурой размягчения чистого полистирола. Это может быть связано либо с некоторым удалением друг от друга обогащенных стиролом микрообластей сополимера, либо за счет их частичной пластификации глицерином.

При действии неполярного пластификатора тетралина (рис. 4, кривые 1—4) последний, растворяясь в микрообластях полистирола, почти не приводит к снижению температуры размягчения всего образца в целом, так как жесткие микрообласти полиакриловой кислоты остаются практически незатронутыми.

Небольшие деформации, характеризующиеся высоким модулем, которые появляются при этом в случае блок-сополимера типа II, могут быть обусловлены гуковской деформацией каркаса из микрообластей полиакриловой кислоты (рис. 5).

При совместном действии полярного и неполярного пластификаторов происходит пластификация микрообластей обоих типов и наблюдается неограниченное снижение T_c блок-сополимера в целом (рис. 6, 7).

Полученные данные о пластификации дифильных блок-сополимеров хорошо согласуются с результатами пластификации привитых сополимеров полиакриловой кислоты и стирола, описанных нами ранее [5].

Выводы

Получены блок-сополимеры акриловой кислоты и стирола, а также блок-сополимеры акриловой кислоты и сополимера акриловой кислоты и стирола с различным соотношением компонентов. Исследование термо-механических свойств этих продуктов показало, что с увеличением количества акриловой кислоты в блок-сополимере повышается его температура стеклования.

Изучена пластификация полученных блок-сополимеров глицерином и тетралином как раздельно, так и при совместном их присутствии.

Термомеханические свойства пластифицированных блок-сополимеров объяснены на основе предположения о существовании в них микрообластей, обогащенных полистиролом или полиакриловой кислотой.

Московский государственный
университет
химический факультет

Поступила в редакцию
20 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Immergut, H. Mark, Makromolek. Chem., 18, 322, 1956; H. Mark, Angew. Chem., 67, 53, 1955; D. M. French, J. Polymer Sci., 32, 395, 1958.
2. A. S. Dunn, H. W. Melville, Nature, 169, 699, 1952; E. C. Chapin, J. E. Ham, C. L. Mills, J. Polymer Sci., 4, 597, 1949.
3. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 2144, 1956; В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Вуюцкий, Коллоидн. ж., 17, 3, 1955; Л. Е. Калинина, В. И. Алексеенко, С. С. Вуюцкий, Коллоидн. ж., 18, 691, 1956.

4. А. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пырнов, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 443, 1959.
5. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев Высокомолек. соед., 2, 166, 1960.

PLASTICIZATION OF ACRYLIC ACID-STYRENE BLOCK POLYMERS

V. A. Kargin, V. A. Kabanov, N. A. Plate, N. P. Pavluchenko

S u m m a r y

Block copolymers of acrylic acid and acrylic acid-styrene copolymer and of acrylic acid and styrene have been obtained by the method of interface boundary polymerization and a study has been made of their plasticization by glycerine and tetratine both individually and in combination.

The thermomechanical properties of the plasticized block polymers could be satisfactorily explained by assuming the presence in them of polystyrene-(ged) or acrylic acid-(ged) enriched microregions. This is supported by the fact that polar and non-polar plasticizers have a selective action on the polar and non-polar components of the block copolymers.