

УДК 541.64 + 678 = 13 + 678.745/746

СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА  
С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ*Г. С. Колесников, Л. К. Яралов*

Один из путей химической модификации высокомолекулярных веществ, заключающийся в синтезе блок-сополимеров, описан в многочисленных оригинальных и обзорных работах [1—3]. Большая часть работ посвящена синтезу карбоцепных блок-сополимеров, которые обычно получают, инициируя полимеризацию винильных мономеров макрорадикалами, образующимися при распаде перекисных групп, входящих в состав соответствующего полимера. Однако, несмотря на многочисленность описанных способов, большинство из них обладает общими недостатками, которые не позволяют выделить блок-сополимеры без примеси соответствующих гомополимеров. Так, как правило, не удается синтезировать исходный макроинициатор с узким молекулярновесовым распределением и не содержащий значительной примеси неактивного гомополимера.

Ранее [4, 5] нами был предложен способ получения карбогетероцепных блок-сополимеров, позволяющий устранить эти недостатки благодаря тому, что каждая макромолекула исходного макроинициатора содержала активную концевую надкислотную группу, а полимер в целом обладал узким молекулярновесовым распределением. Описанным способом были синтезированы блок-сополимеры полиоксиээнаната с полистиролом [6], полиоксиээнаната с поли-*n*-хлорстиролом [7] и полиоксиээнаната с полиакрилонитрилом [8].

Для получения карбоцепных блок-сополимеров аналогичным способом было предложено синтезировать исходный карбоцепной макроинициатор при помощи реакции «живой» полимеризации [9].

Инициируя полимеризацию стирола литийнафталиновым комплексом в среде тетрагидрофурана при  $-78^{\circ}$  и обрабатывая продукт полимеризации твердой углекислотой, получают полистирол заданного молекулярного веса с узким молекулярновесовым распределением и с концевыми карбоксильными группами. Полученную макродикарбоновую кислоту в толуольном растворе обрабатывают хлористым тионилом и выделяют соответствующий дихлорангидрид. Для получения макроинициатора полученный продукт на границе раздела фаз приводят во взаимодействие с перекисью водорода в присутствии едкого натра, в результате чего из концевых хлорангидридных групп синтезированного полистирола получают концевые надкислотные группы, способные при нагревании распадаться с образованием макрорадикалов.

В настоящей работе для более полного исследования предложенного способа синтеза карбоцепных блоксополимеров мы попытались синтезировать и изучить новый тип карбоцепного блок-сополимера, выбрав в качестве объекта исследования систему полистирол — полиакрилонитрил.

Исходный полистирол с концевыми карбоксильными группами (ПС) имел молекулярный вес 8800 (определенный титрованием концевых карбоксильных групп в неводной среде [9]), характеристическую вязкость 0,10 дл/г (толуол, 25°) и аморфную структуру, определенную рентгеноструктурным анализом. Полистирол с концевыми надкислотными группами (ППС), синтезированный из ПС, сохранил структуру исходного ПС, но имел характеристическую вязкость, несколько большую, чем ПС — 0,14 дл/г (толуол, 25°), что можно объяснить образованием незначительного числа перекисных мостиков между макромолекулами ПС.

Полимеризацию акрилонитрила (АН) в присутствии ППС проводили в запаянных стеклянных ампулах, предварительно обезгаженных [7] и вакуумированных до остаточного давления  $10^{-5}$  мм. Ампулы с реакционной смесью выдерживали по 24 часа при 160, 170 и 180°. Выбор такого температурного режима полимеризации АН обусловлен данными, полученными при исследовании кинетики гомолитического распада концевых надкислотных групп ППС [9]. Так же как и в случае полимеризации АН в присутствии полиоксиянаната с концевыми надкислотными группами [8], полимеризацию АН, инициируемую ППС, осуществляли в растворе, а не в массе, так как ППС в АН не растворяется, а только набухает.

Очень низкая концентрация перекисных групп в реакционной среде (порядка 1 перекисной группы на 2500 молей АН) потребовала проведения особо тщательной очистки исходных мономера и растворителя во избежание реакции передачи цепи через примеси. Хроматограммы очищенных, как описано в [8], АН и бензола, снятые на хроматографе ЛХМ-5, показали полное отсутствие каких-либо примесей.

В результате полимеризации АН, инициируемой ППС, получают блок-сополимеры, состоящие из центрального полистирольного (ПС) блока, обрамленного двумя полиакрилонитрильными (ПАН) блоками. Очевидно, что состав блок-сополимеров будет определяться длиной блоков ПАН, которая в свою очередь зависит от соотношения ППС : АН в исходной смеси. Для изучения влияния изменения состава блок-сополимеров на их свойства нами были синтезированы три блок-сополимера, различающихся по составу, обозначаемых далее как БС-I, БС-II и БС-III. Исходные соотношения компонентов и степень конверсии АН в ПАН приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходной смеси и степень конверсии акрилонитрила (АН)

Шифр	Соотношение АН: ППС : бензол			Степень конверсии АН, вес. %
	молярное		весовое	
ПАН	1,00	0,00000	0,695	—
БС-I	1,091	0,00100	0,428	8,48
БС-II	1,212	0,00060	0,388	6,21
БС-III	1,241	0,00031	0,399	4,49

Для сравнения степени конверсии чистого АН в полимер, которая может иметь место в результате термической полимеризации мономера в принятых условиях полимеризации, со степенью конверсии АН в ПАН, инициируемого ППС, был поставлен контрольный опыт со смесью чистого АН с бензолом. Из данных табл. 1 видно, что в этом случае АН полимера не образует.

Так же как и в случае обычной полимеризации чистого АН в растворе, при полимеризации АН, инициируемой ППС, образующийся блок-сополимер, в котором коэффициент полимеризации блоков ПАН намного пре-восходит коэффициент полимеризации блоков ПС, выпадает из реакционной массы в виде осадка; блок-сополимеры, в которых коэффициент по-

лиимеризации блоков ПАН незначителен, остаются в растворе. Блок-сополимеры, выпавшие в осадок, отфильтровывали, тщательно промывали бензолом и сушили в вакууме ( $10^{-4}$  мм) при  $70^\circ$  (фракция I). Маточный раствор осаждали в 10-кратный объем метанола и выделяли фракцию II блок-сополимеров, которую также сушили в вакууме ( $10^{-4}$  мм) при  $70^\circ$ .

Таблица 2

**Области осаждения гомополимеров и блок-сополимеров из 1%-ных растворов \***

Растворитель	Области осаждения (объемы осадителя на 1 объем раствора)		
	метанол	н-гептан	вода
<b>Полиакрилонитрил</b>			
Диметилформамид	Не осаждает	—	0,32—1,34
<b>Блок-сополимер I-I</b>			
Диметилформамид	То же	—	0,27—1,21
<b>Блок-сополимер II-I</b>			
Диметилформамид	То же	—	0,29—1,27
<b>Блок-сополимер III-I</b>			
Диметилформамид	То же	—	0,31—1,32
<b>Полистирол</b>			
Бензол	—	0,29—0,93	—
Бензол : ацетон (1 : 1)	—	0,14—0,52	—
Тетрагидрофуран	—	0,66—1,38	—
Диметилформамид	—	0,31—0,69	Не осаждали
<b>Блок-сополимер I-II</b>			
Бензол	—	0,24—0,88	—
Бензол : ацетон (1 : 1)	—	0,15—0,60	—
Тетрагидрофуран	—	0,86—1,69	—
Диметилформамид	—	0,44—0,76	Не осаждали
<b>Блок-сополимер II-II</b>			
Бензол	—	0,26—0,90	—
Бензол : ацетон (1 : 1)	—	0,13—0,55	—
Тетрагидрофуран	—	0,67—1,40	—
Диметилформамид	—	0,47—0,79	Не осаждали
<b>Блок-сополимер III-II</b>			
Бензол	—	0,30—0,92	—
Бензол : ацетон (1 : 1)	—	0,15—0,53	—
Тетрагидрофуран	—	0,67—1,39	—
Диметилформамид	—	0,33—0,72	Не осаждали

\* Области осаждения находили при  $20^\circ$ .

Блок-сополимеры фракции I обозначены далее как БС-I-I, БС-II-I и БС-III-I, а фракции II — как БС-I-II, БС-II-II и БС-III-II.

Для того чтобы определить, имеет ли место в процессе синтеза блок-сополимеров образование гомополиакрилонитрила, было проведено турбодиметрическое титрование образцов обеих фракций. Полученные результаты приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что независимо от соотноше-

ния исходных компонентов обе фракции имеют относительно однородный состав и области осаждения, практически не отличающиеся от областей осаждения ПАН и ПС соответственно. Полученные результаты, кроме того, позволяют сделать вывод, что, как и в случае синтеза карбогетероцепных блок-сополимеров по способу, предложенному ранее [4, 5] гомополиакри-

Таблица 3

Блок-сополимеры, полученные полимеризацией АН в присутствии ППС

Шифр	Выход блок-сополимера, %	$[\eta]^*$ , д.д./с	Константа Хантингса, К'	Элементарный состав (средний), %			$\frac{n_1+n_3}{n_2}^{**}$	Характеристические частоты, см <sup>-1</sup>	Структура блок-сополимера
				C	N	H			
<b>Фракция I</b>									
БС-I-I	41,7	2,59	1,39	69,50	20,53	5,95	8,461	770 с., 1450 ср., 2240 с.	Слабо упорядоченная
БС-II-I	55,0	2,89	1,12	69,30	22,07	6,15	—	770 с., 1450 ср., 2240 с.	То же
БС-III-I	87,3	3,49	0,61	68,51	25,21	5,39	12,86	770 с., 1450 ср., 2240 с.	»
ПС	—	0,10	1,38	91,25	—	7,73	43,85	770 с., 1450 ср., 2240 с.	Аморфная
<b>Фракция II</b>									
БС-I-II	58,3	0,17	1,53	91,49	1,00	7,71	—	770 с., 1450 с., 2240 ср.	Аморфная
БС-II-II	45,0	0,13	1,41	91,76	<1,00	7,75	—	1450 с., 2240 ср.	То же
БС-III-II	12,7	0,10	1,34	91,16	—	8,00	—	770 с., 1450 с.	»

\* Характеристическую вязкость блок-сополимеров фракции I определяли в диметилформамиде при 25°, а блок-сополимеров фракции II — в толуоле при 25°.

\*\* Молярное соотношение основных звеньев ПАН и ПС в блок-сополимерах.

лонитрил не образуется, а реакционная масса состоит из двух фракций блок-сополимеров, растворителя и незаполимеризованного мономера, что является несомненным преимуществом предлагаемого способа получения карбоцепных блок-сополимеров.

В табл. 3 приведены результаты элементарного анализа и ИК-спектроскопии полученных блок-сополимеров обеих фракций, которые позволяют сделать вывод, что полимеры фракции I представляют собой блок-сополимеры ПС с ПАН, в которых коэффициент полимеризации блоков ПС примерно в 40 раз больше коэффициента полимеризации блоков ПАН, а полимеры фракции II являются механической смесью блок-сополимеров ПС с ПАН, в которых коэффициент полимеризации блоков ПАН незначителен, с ПС, не содержащим концевых надкислотных групп, который мог образоваться в процессе синтеза ППС. Блок-сополимеры фракции II могут, кроме того, образоваться в результате реакций рекомбинации и диспропорционирования растущих макрорадикалов, а также в результате реакции передачи цепи через растворитель. Исключение составляет полимерный продукт БС-III-II, который согласно данным элементарного анализа (отсутствует азот) представляет собой не блок-сополимер, а чистый полистирол, образовавшийся в результате реакций рекомбинации, диспропорционирования и передачи цепи через растворитель на стадии образования макрорадикалов ПС.

В табл. 3 приведены также данные вискозиметрических измерений блок-сополимеров фракций I и II. Из табл. 3 видно, что при инициировании полимеризации АН макрорадикалами ПС с уменьшением концентрации инициатора увеличивается характеристическая вязкость синтезированного полимера.

Синтезированные блок-сополимеры состоят из трех блоков — центрального блока ПС и двух обрамляющих его блоков ПАН. Так как азот содер-

жится только в блоках ПАН, то, используя данные элементарного анализа о содержании азота в блок-сополимерах, можно рассчитать молярное соотношение основных звеньев в блок-сополимерах ( $(n_1 + n_3) / n_2$ ). Расчет проводили по формуле

$$\frac{n_1 + n_3}{n_2} = \frac{104,14 \cdot [N]}{1401 + 53,06 \cdot [N]},$$

где  $n_1 + n_3$  — среднестатистическая сумма коэффициентов полимеризации блоков ПАН,  $n_2$  — коэффициент полимеризации блока ПС,  $[N]$  — содержание азота (%) в блок-сополимере (по данным элементарного анализа).

Поскольку длина блока ПС, входящего в блок-сополимер, в ходе синтеза не изменяется, рассчитанное соотношение показывает, во сколько раз суммарная среднестатистическая длина ПАН фрагментов больше длины фрагмента исходного макроинициатора, вошедшего в состав блок-сополимера.

Результаты расчета молярного соотношения основных звеньев ПАН и ПС фрагментов в блок-сополимерах, приведенные в табл. 3, подтверждаются также данными вискозиметрических измерений, проведенных для соответствующих блок-сополимеров. Из

табл. 3 видно, что характеристическая вязкость блок-сополимеров находится в определенной зависимости от величины  $(n_1 + n_3) / n_2$ , что подтверждает правильность проведенных расчетов, так как в данном случае при постоянной длине блока ПС изменения характеристической вязкости блок-сополимеров будут определяться изменением длины блоков ПАН.

По данным рентгеноструктурного анализа, блок-сополимеры фракции I независимо от молярного соотношения основных звеньев ПАН и ПС имеют малоупорядоченную структуру, характер-

Термомеханические свойства ПС, ПАН и блок-сополимеров ПС с ПАН фракции I:

1 — ПС, 2 — ВС-I-I, 3 — ВС-II-I, 4 — ВС-III-I и 5 — ПАН

ную для полиакрилонитрила, а блок-сополимеры фракции II — аморфную. Полученные данные (табл. 3) позволяют сделать вывод, что при больших и при малых значениях  $(n_1 + n_3) / n_2$  структура блок-сополимеров в основном определяется структурой ПАН и ПС блоков соответственно.

На рисунке представлены термомеханические кривые, снятые для блок-сополимеров фракции I. Термомеханические свойства определяли на приборе Цетлина при нагрузке 100 г на штансон диаметром 4 мм. Из рисунка видно, что, как и в случае блок-сополимеров ПАН с полиоксиэтинатом [8], температура размягчения блок-сополимеров фракции I (кривые 2, 3 и 4) заметно отличается от температуры размягчения гомополиакрилонитрила (кривая 1), повышаясь с увеличением коэффициента полимеризации блока ПАН. Термомеханические кривые блок-сополимеров фракции II практически не отличались от термомеханической кривой ПС.

## Выходы

Синтезированы карбоцепные блок-сополимеры полимеризацией акрилонитрила в присутствии полистирола, содержащего концевые надкислотные группы. Изучены свойства полученных блок-сополимеров в растворе и в конденсированном состоянии.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
24 IX 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. У. Берлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, Изд. иностр. лит., 1963.
2. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, Изд. Мир, 1964.
3. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии, 34, 454, 1965.
4. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Авт. свид. 171 562, 1963; Бюлл. изобретений, 1965, № 11.
5. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 551, 1965.
6. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 8, 513, 1966.
7. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 8, 674, 1966.
8. Л. К. Яралов, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 8, 870, 1966.
9. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 1807, 1965.

## SYNTHESIS OF BLOCK-COPOLYMERS OF POLYSTYRENE AND POLYACRYLONITRILE

*H. S. Kolesnikov, L. K. Yaralov*

### Summary

It have been synthesized carbochain block-copolymers of polyacrylonitrile and polystyrene using as macroinitiator polystyrene with terminal peracidis groups. Properties of the block-copolymers have been studied in solution and in condensed state.