

УДК 66.095.26+678.13+678.674+678.746

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА,  
ИНИЦИИРУЕМАЯ ПОЛИОКСИЭНАНАТОМ,  
СОДЕРЖАЩИМ КОНЦЕВУЮ НАДКИСЛОТНУЮ ГРУППУ,  
С ОБРАЗОВАНИЕМ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

*Г. С. Колесников, Л. К. Яралов*

Синтез блок-сополимеров как метод модификации полимеров в последние годы приобретает все большее практическое значение. Блок-сополимеризации посвящено большое число оригинальных и обзорных работ [1—3], однако проблема синтеза гетерокарбоцепенных блок-сополимеров химическими методами в них не рассматривается.

В связи с тем, что гетерокарбоцепенные блок-сополимеры могут сочетать в себе резко различающиеся свойства, присущие соответствующим гомополимерам, разработка способов синтеза таких блок-сополимеров представляет несомненный практический и теоретический интерес. В настоящей работе мы попытались получить гетерокарбоцепенные блок-сополимеры на основе полистирола и полиоксиэнааната по предложенному ранее способу [4], согласно которому полимеризацию винильных мономеров инициируют макрорадикалами, образующимися при термическом распаде концевых надкислотных групп полизифиров. Метод синтеза таких полимерных инициаторов описан нами ранее [5].

В качестве инициатора радикальной полимеризации стирола мы использовали полиоксиэнанат с концевыми надкислотными группами (ППЭ). Исходный полиоксиэнанат (ПЭ) имел характеристическую вязкость 0,11 дл/г (толуол, 25°) и молекулярный вес 6000, определенный титрованием концевых карбоксильных групп. По данным рентгеноструктурного анализа, он имеет структуру с высокой степенью упорядоченности. Рассмотрение пленки ПЭ в поляризационном микроскопе между скрещенными николями показало, что пленка состоит из сферолитов. ППЭ сохранил характеристическую вязкость ПЭ, его молекулярный вес и структуру. Блок-сополимеризацию стирола с ППЭ проводили в запаянных вакуумированных ампулах, мономер в которых предварительно обезгаживали 4-кратным замораживанием и оттаиванием (вакуум  $10^{-5}$  мм). Ампулы выдерживали при 70, 80 и 90° по 24 часа. В связи с тем, что полимеризацию стирола мы осуществляли в условиях низкой концентрации перекисных групп (порядка 1 перекисной группы на 1700 молекул стирола), необходима тщательная очистка исходного стирола во избежание реакций передачи цепи через примеси. Очистку стирола осуществляли по описанной методике [6]. Хроматографический анализ показал полное отсутствие таких-либо примесей в нем.

Очевидно, что при полимеризации стирола, инициируемой макрорадикалами, образующимися в результате гомолитического распада ППЭ, в зависимости от соотношения исходных компонентов (стирол: ППЭ) мо-

гут быть получены блок-сополимеры, различающиеся между собой длиной полистирольного блока, входящего в цепь блок-сополимера. Для изучения влияния изменения соотношения полистирол: ПЭ в блок-сополимере на его свойства были синтезированы три типа блок-сополимеров различного состава, обозначаемые далее как БС-I, БС-II и БС-III. Исходные соотношения стирол: ППЭ и степень конверсии стирола представлены в табл. 1. Для сравнения полученных продуктов с гомополистиролом (ПС) в аналогичных условиях была проведена термическая полимеризация стирола.

Таблица 1  
Состав исходной смеси и степень конверсии  
стирола

Шифр	Соотношение стирол : ППЭ				Степень конверсии стирола, вес. %	
	молярное		весовое			
	стирол	ППЭ	стирол	ППЭ		
ПС	1,0	0	100	0	29,3	
БС-I	0,828	0,00230	86,2	13,8	51,8	
БС-II	0,899	0,00151	93,7	6,3	77,6	
БС-III	0,932	0,000517	96,9	3,1	55,3	

Для отделения продуктов сополимеризации от незаполимеризованшегося стирола содержимое ампул переосаждали из 2 %-ного раствора в бензоле в 10-кратный объем *n*-гептана и сушили при 50° в вакууме (1 мм) до постоянного веса. Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания ППЭ степень конверсии стирола сначала возрастает до определенного предела, а затем уменьшается. Это позволяет правильно оценить соотношение исходных компонентов для обеспечения максимальной степени конверсии стирола в принятых условиях полимеризации.

Для разделения сополимеров были найдены области осаждения ПС, ПЭ и соответствующих блок-сополимеров при помощи турбидиметрического титрования. Полученные результаты приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что смесь полимеров, независимо от соотношения исходных компонентов, имеет две области осаждения, практически совпадающие с областями осаждения ПС и ПЭ. Данные табл. 2 позволяют сделать вывод, что синтез блок-сополимеров по способу, предложенному в [4], обладает тем преимуществом, что в ходе реакции сополимеризации не образуется гомополистирола. Продукты реакции состоят из двух фракций, которые легко разделить благодаря тому, что их области осаждения значительно отстоят друг от друга.

Исходя из полученных данных (табл. 2), дробным осаждением из 1 %-ного раствора в бензоле при 20° *n*-гептаном были выделены две фракции блок-сополимеров (обозначаемые далее как БС-I-I, БС-II-I, БС-III-I, БС-I-II, БС-II-II и БС-III-II). Полученные фракции переосаждали из 1 %-ного раствора в бензоле в 10-кратный объем метанола и высушивали при 50° в вакууме ( $10^{-4}$  мм) до постоянного веса.

Фракция I (БС-I-I, БС-II-I, БС-III-I), по данным элементарного анализа и ИК-спектроскопии (табл. 3), представляет собой блок-сополимеры ПЭ с ПС, в которых блоки ПС имеют значительный молекулярный вес, а фракция II (БС-I-II, БС-II-II, БС-III-II) — механическую смесь ПЭ с блок-сополимерами с очень незначительной длиной полистирольного блока.

Для оценки длины основных цепей, образующихся в результате сополимеризации стирола с ППЭ, БС-I-I, БС-II-I, БС-III-I были подвергнуты метанолизу по методике, описанной в работе [6]. В результате, по данным элементарного анализа, был получен ПС, выход которого (вес. %) связан определенной зависимостью с содержанием ППЭ в исходной смеси (ср. табл. 1, 3 и 4).

Таблица 2

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

Растворитель	Области осаждения (объемы осадителя на 1 объем растворителя)		Растворитель	Области осаждения (объемы осадителя на 1 объем растворителя)	
	метанол	н-гептан		метанол	н-гептан
<b>Полистирол</b>					
Бензол	0,29—0,93	1,73—2,85	Бензол	0,29—0,92	1,71—2,9
Бензол : ацетон (1 : 1)	0,14—0,52	1,74—2,83	Бензол : ацетон (1 : 1)	0,15—0,52	1,72—2,81
Тетрагидрофуран	0,66—1,38	2,18—3,45	Тетрагидрофуран	0,64—1,39	2,12—3,48
Диметилформамид	0,31—0,69	—	Диметилформамид	0,31—0,70	—
<b>Полиоксиэтилен</b>					
Бензол	2,41—>12	1,05—5,93	Бензол	1,80—>12	1,56—4,8
Бензол : ацетон (1 : 1)	2,03—>12	1,53—9,81	Бензол : ацетон (1 : 1)	1,62—>12	1,31—7,31
Тетрагидрофуран	0,36—>12	0,54—7,72	Тетрагидрофуран	0,55—>12	0,95—7,3
Диметилформамид	0,61—1,02	—	Диметилформамид	0,53—0,83	—
<b>Блок-сополимер I-I</b>					
Бензол	0,34—1,11	1,61—3,33	Бензол	1,90—>12	1,42—5,2
Бензол : ацетон (1 : 1)	0,18—0,68	1,86—2,82	Бензол : ацетон (1 : 1)	1,82—>12	1,43—8,27
Тетрагидрофуран	0,62—1,51	2,01—3,61	Тетрагидрофуран	0,51—>12	0,91—7,4
Диметилформамид	0,33—0,74	—	Диметилформамид	0,54—0,87	—
<b>Блок-сополимер II-II</b>					
Бензол	0,31—1,01	1,65—3,1	Бензол	2,40—>12	1,39—5,4
Бензол : ацетон (1 : 1)	0,17—0,64	1,81—2,89	Бензол : ацетон (1 : 1)	1,92—>12	1,48—9,6
Тетрагидрофуран	0,63—1,46	2,08—3,58	Тетрагидрофуран	0,36—>12	0,87—7,6
Диметилформамид	0,33—0,72	—	Диметилформамид	0,61—1,02	—
<b>Блок-сополимер III-III</b>					
Бензол	0,31—1,01	1,65—3,1	Бензол	2,40—>12	1,39—5,4
Бензол : ацетон (1 : 1)	0,17—0,64	1,81—2,89	Бензол : ацетон (1 : 1)	1,92—>12	1,48—9,6
Тетрагидрофуран	0,63—1,46	2,08—3,58	Тетрагидрофуран	0,36—>12	0,87—7,6
Диметилформамид	0,33—0,72	—	Диметилформамид	0,61—1,02	—

\* Области осаждения находили при температуре раствора 20°.

Из табл. 3 и 4 видно, что выход продуктов метанолиза (в вес. %) увеличивается с повышением содержания углерода в исходных блок-сополимерах. Так как блок-сополимеры состоят исключительно из двух блоков — одного блока ПС и одного блока ПЭ, это позволяет допустить возможность определения соотношения коэффициентов полимеризации блоков ПС и ПЭ в блок-сополимерах по данным элементарного анализа. Соотношения коэффициентов полимеризации блоков ПС и ПЭ в блок-сополимерах вычисляли по формуле \*:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\% C \cdot M_1 - 1201 \cdot a_1}{1201 \cdot a_2 - \% C \cdot M_2}$$

где  $n_2$  — коэффициент полимеризации полистирола,  $n_1$  — коэффициент полимеризации полиоксиэтилена,  $\% C$  — процентное содержание углерода (по данным элементарного анализа),  $M_1$  — молекулярный вес элементарного звена полиоксиэтилена,  $M_2$  — молекулярный вес стирола,  $a_1$  — число атомов углерода в основном звене полиоксиэтилена и  $a_2$  — число атомов углерода в молекуле стирола.

Зависимость содержания углерода (вес. %) в блок-сополимерах от содержания ППЭ в смеси исходных веществ, представленная в табл. 1 и 3, показывает, что с уменьшением содержания ППЭ длина блоков ПС сначала резко возрастает до определенного предела, а затем постепенно уменьшается. Эта зависимость подтверждается также данными вискозиметрических измерений, проведенных для соответствующих блок-сополимеров

\* Эта формула применима во всех случаях, когда основные звенья значительно различаются по содержанию углерода.

Таблица 3

## Блок-сополимеры, полученные полимеризацией стирола в присутствии ППЭ

Шифр	Выход блок-сополимера, вес. %	[η] <sup>*</sup> , дл/г	Константа Хаггинса, K	Элементарный состав (средний), %		n <sub>2</sub> /n <sub>1</sub>	Характеристические частоты, см <sup>-1</sup>	Структура блок-сополимера
				С	Н			
<b>Фракция I</b>								
ПС	—	0,65	0,19	92,20	7,75	—	1380 с.; 1450 с.	Аморф- ная
БС-I-I	72,3	4,98	0,50	90,50	7,73	17,42	1380с., 1450с., 1740 сл.	
БС-II-I	70,2	5,36	0,45	91,95	7,77	104,5	То же	
БС-III-I	92,7	5,24	0,45	91,78	7,73	67,41	»	
<b>Фракция II</b>								
БС-I-II	27,3	0,18	3,17	66,12	9,32	—	1380 оч. сл., 1740 с.	Кристал- лическая
БС-II-II	20,7	0,17	3,27	65,82	9,18	—	То же	
БС-III-II	4,18	0,15	5,82	66,10	9,29	—	»	
ППЭ	—	0,11	6,61	64,38	9,29	—	»	

\* В толуоле при 25°.

Таблица 4

## Полистирол, полученный омылением блок-сополимеров полиоксиэтилена с полистиролом

Шифр	Выход полистирола, вес. %	[η] <sup>*</sup> , дл/г	Константа Хаггинса, K	Элементарный состав (средний), %		Характеристические частоты, см <sup>-1</sup>	Структура полистирола
				С	Н		
ПС I-I	93,4	5,23	0,49	92,35	7,91	1380 с., 1450 с.	Аморфная
ПС II-I	98,8	6,07	0,44	91,99	7,53	То же	
ПС III-I	96,8	5,84	0,45	91,79	7,71	»	

\* В толуоле при 25°.

и продуктов метанолиза (табл. 3 и 4). Из табл. 3 и 4 видно, что характеристическая вязкость образцов блок-сополимеров меньше характеристической вязкости образцов полистирола, регенерированных из этих блок-сополимеров; константа Хаггинса регенерированного полистирола практически равна константе Хаггинса соответствующего блок-сополимера.

На рис. 1, а, б представлены термомеханические кривые, снятые для блок-сополимеров, полученных при различных соотношениях ППЭ и ПС. Термомеханические свойства определяли на приборе Цетлина (усиление 100 г на пулансон диаметром 4 мм). Из этого рисунка видно, что температуры размягчения блок-сополимеров фракции-II практически не отличаются от температуры размягчения ПЭ (кривые 6, 7 и 8). Температура размягчения смеси блок-сополимеров фракций I и II понижается с увеличением содержания в ней ПЭ (кривые 9, 10 и 11). Температуры размягчения блок-сополимеров фракции I практически различаются очень незначительно, но повышаются с увеличением молекулярного веса полистирольного блока в блок-сополимерах (кривые 2, 3 и 4).

По данным рентгеноструктурного анализа, структура блок-сополимеров фракции II остается кристаллической, как и у ПЭ, а структура блок-сополимеров фракции I — аморфная. Рассмотрение пленок блок-сополимеров в поляризационном микроскопе между скрепленными николями показало,

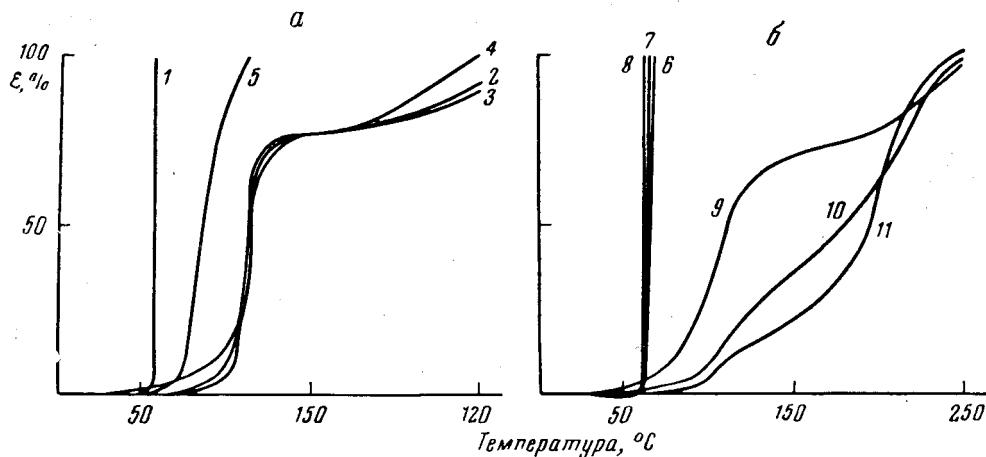


Рис. 1, а, б — термомеханические свойства блок-сополимеров, гомополимеров и механической смеси блок-сополимеров с гомополимерами:

1 — ППЭ, 2 — БС-II-I, 3 — БС-II-I, 4 — БС-III-I, 5 — ПС, 6 — БС-I-II, 7 — БС-II-II, 8 — БС-III-II, 9 — смесь блок-сополимеров состава I, 10 — такая же смесь, II, 11 — та же смесь состава III

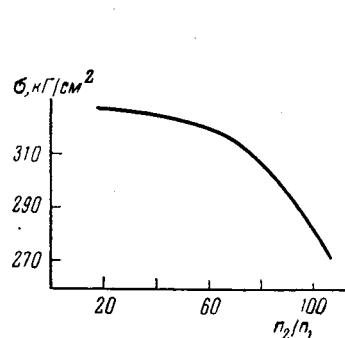


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость разрывного усилия блок-сополимеров от соотношения  $n_2 / n_1$  в сополимере

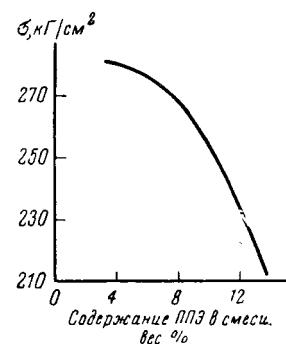


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость разрывного усилия образцов от содержания ППЭ в смеси блок-сополимеров с гомополимерами

что блок-сополимеры фракции II содержат сферолиты более мелкие, чем исходный ППЭ. Блок-сополимеры фракции I сферолитов не содержат. Из полученных данных можно сделать вывод, что при больших значениях  $n_2 / n_1$  (табл. 3) полизэфирный блок в блок-сополимерах не оказывает существенного влияния на структуру блок-сополимера в целом.

Таблица 5

**Механические свойства блок-сополимеров полиоксиэтилена с полистиролом**

Полимер	Предел прочности при разрыве, $\text{kg}/\text{cm}^2$	Относительное удлинение (расчетная длина 10 мм), %
Полистирол общего назначения	350—560	1,5—2,4
БС-I-I	326 *	10—12
БС-II-I	271 *	10—12
БС-III-I	305 *	10—12
Модифицированный полистирол высокой ударной вязкости [7]	245—455	5—35

\* Среднее из трех определений.

Образцы блок-сополимеров фракции I были подвергнуты механическим испытаниям. Данные о разрывной прочности образцов представлены на рис. 2, из которого видно, что разрывная прочность образцов увеличивается с уменьшением отношения  $n_2/n_1$ . В то же время простое увеличение содержания ППЭ в исходной смеси приводит к понижению разрывного усилия образцов (рис. 3). В табл. 5 приведены пределы прочности и относительные удлинения полученных образцов блок-сополимеров и образцов модифицированного и немодифицированного полистирола [7]. Приведенные в табл. 5 данные позволяют сделать вывод, что полиэфирный блок, входящий в состав блок-сополимера, оказывает пластифицирующее влияние на полистирольный блок сополимера, придавая ему свойства модифицированного полистирола.

### Выводы

Инициированием радикальной полимеризации стирола макрорадикалами, образующимися при термическом распаде концевых надкислотных групп перокислоты, полученной из полиэфира  $\omega$ -оксиэнанатовой кислоты, синтезированы гетерокарбоневые блок-сополимеры и определены их свойства в растворе и конденсированном состоянии.

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

Поступила в редакцию  
10 IV 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Переza, Блок- и привитые сополимеры, Изд. «Мир», 1964.
2. У. Берлент, А. Хоффман, Привитые и блок-сополимеры, Изд. Иностр. лит., 1963.
3. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии, 34, 454, 1965.
4. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Авт. свид. № 171562, 1963; Бюл. изобретений, 1965, № 11.
5. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 551, 1965.
6. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 1807, 1965.
7. А. И. Семенов, К. К. Полякова, Зарубежные промышленные полимерные материалы и их компоненты, Изд. АН СССР, 1963, стр. 266.

### POLYMERIZATION OF STYRENE INITIATED WITH POLYOXYENANATH HAVING TERMINAL PERACIDIC GROUPS AND RESULTED IN BLOCK-COPOLYMER FORMATION

H. S. Kolesnikov, L. K. Yaralov

#### Summary

Heterocarbochain block-copolymers consisted of polystyrene and  $\omega$ -oxyenanthic acid polyester blocks were prepared initiating radical styrene polymerization with macroradicals formed at thermal decomposition of the terminal peracidic groups in synthesized polyenanthic. The properties of the prepared products were studied in solution and in condensed state. It was shown that the polyester block in the copolymer causes the plasticizing effect on the polystyrene block and imparts to it the properties of the modified polystyrene.