

УДК 541.64+578.13+678.674+678.745

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРА
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИОКСИЭНАНАТА

Л. К. Яралов, Г. С. Колесников

Химические способы модификации полимерных материалов в последние годы приобретают все большее значение. К числу наиболее перспективных в промышленном отношении способов модификации высокомолекулярных соединений относят блок- и привитую сополимеризацию.

Несмотря на то, что блок-сополимеризации посвящено большое количество оригинальных и обзорных работ (см., например, [1—3]), проблема синтеза гетерокарбоцепных блок-сополимеров в них не рассматривается, хотя, казалось бы, такие блок-сополимеры должны были бы привлекать особенно пристальное внимание исследователей в силу того, что они могут сочетать в себе свойства, присущие соответствующим карбоцепным и гетероцепным гомополимерам.

Согласно предложенному нами способу получения гетерокарбоцепных блок-сополимеров [4], радикальную полимеризацию винильных мономеров инициируют макрорадикалами, образующимися при распаде концевых надкислотных групп перкислоты, полученной из соответствующего полиэфира. Синтез и свойства такого макроинициатора описаны [5]. Ранее нами были описаны синтез и свойства блок-сополимеров полиоксиэнаната и полистирола [6] и полиоксиэнаната и поли-*n*-хлорстирола [7].

В настоящей работе мы попытались распространить предложенный способ получения гетерокарбоцепных блок-сополимеров на другие блок-сополимеры и в качестве объекта исследования выбрали систему полиоксиэнанат — полиакрилонитрил.

Полиоксиэнанат с концевыми надкислотными группами (ППЭ) синтезировали из полиоксиэнаната (ПЭ), в котором концевая гидроксильная группа была блокирована хлористым ацетилем [5]. Исходный ПЭ имел молекулярный вес 6000 (определенный титрованием концевой карбоксильной группы в неводной среде) и характеристическую вязкость 0,11 *дл/г* (толуол, 25°). По данным рентгеноструктурного анализа, он обладает высокой степенью упорядоченности. Рассмотрение пленки ПЭ в поляризационном микроскопе между скрещенными николями показало, что его надмолекулярная структура состоит из образований крупных сферолитов. Синтезированный ППЭ сохранил молекулярный вес, характеристическую вязкость и структуру исходного ПЭ.

Полимеризацию акрилонитрила (АН) в присутствии ППЭ проводили в запаянных вакуумированных стеклянных ампулах. Перед запайкой ампулу реакционную смесь освобождали от растворенных газов, для чего содержимое ампулы замораживали жидким азотом и вакуумировали (10^{-5} мм), затем оттаивали, замораживали и вновь вакуумировали. Операцию обезгаживания повторяли четыре раза. В отличие от синтеза блок-сополимеров ПЭ с полистиролом [6] и поли-*n*-хлорстиролом [7], блок-сополимеры ПЭ

с полиакрилонитрилом (ПАН) получали не в массе, а в растворе. Это обстоятельство вызвано тем, что ППЭ в АН не растворяется, а лишь набухает. Для получения блок-сополимера ампулы выдерживали при 60, 70 и 80° по 24 часа.

В отличие от обычных реакций радикальной полимеризации, блок-сополимеризацию АН осуществляют в условиях чрезвычайно низкой концентрации инициатора (порядка одной перекисной группы на 2500 молей АН), поэтому необходима особо тщательная очистка исходного АН и бензола, используемого в качестве растворителя исходного ППЭ, во избежание реакций передачи цепи через примеси, содержащиеся в мономере и растворителе.

Очистку АН проводили следующим образом. Сначала АН полимеризовали в присутствии 0,001 вес. % перекиси бензоила при 60° до образования мути. Затем из приготовленной таким образом суспензии ПАН в АН на эффективной ректификационной колонке (25 теоретических тарелок) в вакууме, в среде инертного газа отгоняли АН.

Бензол очищали двойной перегонкой на эффективной ректификационной колонке (25 теоретических тарелок) в токе инертного газа, сначала над металлическим натрием, а затем над литийалюминийгидридом.

Для оценки чистоты используемых АН и бензола был проведен хроматографический анализ, который показал полное отсутствие каких-либо примесей в них.

Очевидно, что при синтезе блок-сополимеров ПАН с ПЭ в зависимости от соотношения исходных компонентов могут быть получены блок-сополимеры, различающиеся длиной полиакрилонитрильного блока, входящего в состав блок-сополимера. Для изучения влияния изменения соотношения блоков ПАН : ПЭ в блок-сополимере были взяты три различных соотношения исходных компонентов и были синтезированы три соответственно различных по составу блок-сополимера, обозначаемых далее как БС-I, БС-II и БС-III. Исходные соотношения компонентов и степень конверсии АН в блок-сополимер приведены в табл. 1. Для определения степени превраще-

Таблица 1

Состав исходной смеси и степень превращения АН

Шифр	Соотношение АН : ППЭ : бензол						Степень превращения АН, вес. %
	молярное			весовое			
	АН	ППЭ	бензол	АН	ППЭ	бензол	
ПАН	0,942	—	0,695	50,0	—	50,0	—
БС-I	0,993	0,00191	0,498	52,7	11,4	35,9	0,350
БС-II	1,095	0,00083	0,512	58,2	5,0	36,8	1,32
БС-III	1,119	0,00043	0,499	59,4	2,6	38,0	1,26

ния АН в ПАН в результате термической полимеризации в принятых условиях полимеризации был поставлен контрольный опыт со смесью чистого АН и бензола. Из данных табл. 1 видно, что чистый АН в принятых условиях полимеризации гомополимера не образует.

В процессе полимеризации АН образующийся блок-сополимер выпадал из исходного раствора в виде осадка, что облегчило разделение продуктов реакции на две фракции, обозначаемые далее как БС-I-I, БС-II-I, БС-III-I, БС-I-II, БС-II-II и БС-III-II. Для выделения фракции I блок-сополимеров реакционную смесь фильтровали через пористый стеклянный фильтр № 2, полученный осадок тщательно промывали бензолом и сушили в вакууме при 50° и остаточном давлении 10^{-4} мм. Фракцию II блок-сополимеров выделяли осаждением из маточного раствора в 10-кратный объем *n*-гептана в тех же условиях, что и фракцию I.

Степень превращения АН в блок-сополимер значительно ниже, чем степень превращения стирола и *n*-хлорстирола в блок-сополимер при сополимеризации в блоке, проводимой в тех же условиях [6, 7].

Турбидиметрическое титрование блок-сополимеров фракций I и II показало, что, независимо от соотношения исходных компонентов, обе фракции имеют относительно однородный состав и области осаждения, практически не отличающиеся от областей осаждения ПАН и ПЭ соответственно. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

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

Растворитель	Области осаждения (объемы осадителя на 1 объем растворителя)		
	метанол	<i>n</i> -гептан	вода
Диметилформамид	Полиакрилонитрил		0,32—1,34
	Не осаждают		
То же	Блок-сополимер-I-I		0,25—1,12
	То же		
» »	Блок-сополимер-II-I		0,29—1,23
	» »		
» »	Блок-сополимер-III-I		0,27—1,20
	» »		
Полиоксианат			
Бензол	2,41—>12	1,05—5,93	—
Бензол : ацетон (1 : 1)	2,03—>12	1,53—9,81	—
Тетрагидрофуран	0,36—>12	0,54—7,72	—
Диметилформамид	0,61—1,02	—	Не осаждали
Блок-сополимер-I-II			
Бензол	2,33—>12	0,99—5,36	—
Бензол : ацетон (1 : 1)	1,98—>12	1,47—9,53	—
Тетрагидрофуран	0,33—>12	0,55—7,36	—
Диметилформамид	0,66—1,17	—	Не осаждали
Блок-сополимер-II-II			
Бензол	2,40—>12	1,05—5,93	—
Бензол : ацетон (1 : 1)	2,05—>12	1,55—9,88	—
Тетрагидрофуран	0,35—>12	0,55—7,77	—
Диметилформамид	0,60—1,00	—	Не осаждали
Блок-сополимер-III-II			
Бензол	2,37—>12	1,00—5,55	—
Бензол : ацетон (1 : 1)	1,99—>12	1,51—9,77	—
Тетрагидрофуран	0,35—>12	0,54—7,50	—
Диметилформамид	0,65—1,09	—	Не осаждали

* Области осаждения находили при 20°.

Данные табл. 2 позволяют сделать вывод, что в этом случае, как и в случае блок-сополимеров ПЭ с полистиролом и поли-*n*-хлорстиролом, синтез блок-сополимеров по предложенному способу [4] обладает тем преимуществом, что в процессе полимеризации не образуется гомополимеров, а продукты реакции состоят из двух фракций полимеров и незаполимеризованного мономера.

Согласно данным элементарного анализа и ИК-спектроскопии, полимеры фракции I (БС-I-I, БС-II-I, и БС-III-I) представляют собой блок-сополимеры ПЭ с ПАН, в которых коэффициент полимеризации полиакрилонитрильных блоков больше коэффициента полимеризации полиоксианатных блоков примерно в 20 раз, т. е. блоки ПАН имеют длину, примерно в 5 раз превышающую длину блоков ПЭ. Полимеры фракции II (БС-I-II, БС-II-II и БС-III-II) являются механической смесью блок-сополимеров ПЭ с ПАН, в которых длина полиакрилонитрильных блоков очень незначительна по сравнению с ПЭ. Такие блок-сополимеры образуются в результате реакций рекомбинации и диспропорционирования растущих

макрорадикалов, а присутствие ПЭ объясняется тем, что, во-первых, в исходном ППЭ имелась примесь ПЭ, не содержащего концевых надкислотных групп, во-вторых, имела место реакция передачи цепи первичными радикалами, образовавшимися из ППЭ, через растворитель.

Таблица 3

Блок-сополимеры, полученные полимеризацией АН в присутствии ППЭ

Шифр	Выход блок-сополимера, вес. %	$[\eta]^*, \text{дл}^2/\text{г}$	K'	Элементарный состав (средний), %			n_2/n_1^{**}	Характеристические частоты, см^{-1}	Структура блок-сополимера
				С	N	H			
Фракция I									
ПАН	—	1,78	0,29	67,07	26,11	5,80	—	2240 с. 2240 с., 1740 с.	Слабоупорядоченная
БС-I-I	12,38	1,74	0,47	65,33	21,62	6,14	10,91		
БС-II-I	18,84	3,56	0,31	66,08	23,42	6,07	19,04		
БС-III-I	21,76	2,31	0,31	63,83	23,22	5,77	17,69		
Фракция II									
БС-I-II	87,62	0,11	5,91	64,62	Следы	9,32	—	1740 с., 2080 оч. с.л. 1740 с	Кристаллическая
БС-II-II	81,15	0,12	4,51	64,77	То же	9,17	—		
БС-III-II	78,23	0,13	3,39	65,67	» »	9,57	—		
ППЭ	—	0,11	6,61	64,38	—	9,29	—		

* 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 ПЭ в блок-сополимерах.

В табл. 3 приведены результаты вискозиметрических измерений, проведенных для блок-сополимеров обеих фракций. Из табл. 3 видно, что с уменьшением концентрации ППЭ в исходной смеси характеристическая вязкость $[\eta]$ сначала возрастает, а затем уменьшается. Константа Хаггинса с ростом $[\eta]$ уменьшается. Наблюдаемая зависимость подтверждается также и данными элементарного анализа. Понижение $[\eta]$ с уменьшением концентрации ППЭ несколько необычно, так как известно, что уменьшение концентрации инициатора приводит к увеличению молекулярного веса. Можно предполагать, что при малых концентрациях растущих макрорадикалов в большей степени протекает реакция передачи цепи через растворитель.

Так как синтезированные блок-сополимеры состоят исключительно из двух полимерных блоков (ПАН и ПЭ), один из которых содержит азот, то для расчета соотношения длин обоих блоков, входящих в состав блок-сополимера, можно воспользоваться результатами определения содержания азота в блок-сополимере и рассчитать отношение n_2/n_1 . Для подтверждения правильности высказанного предположения был проведен метанализ исследуемых блок-сополимеров. В результате метанолиза, проведенного по описанной методике [8], был получен ПАН аморфной структуры (по данным элементарного анализа), выход которого связан определенной зависимостью с содержанием ППЭ в исходной смеси (ср. табл. 1, 3 и 4). Из данных, приведенных в табл. 3 и 4, видно, что выход ПАН увеличивается с увеличением содержания азота в исходном блок-сополимере.

Молярное соотношение основных звеньев ПАН и ПЭ в блок-сополимерах вычисляли по формуле

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{[N] \cdot M_1}{1401 - [N] \cdot M_2}$$

где n_1 — коэффициент полимеризации ПЭ, n_2 — коэффициент полимеризации ПАН, $[N]$ — содержание азота (%) в блок-сополимере (по данным

элементарного анализа), M_1 — молекулярный вес элементарного звена ПЭ (128,18), M_2 — молекулярный вес АН.

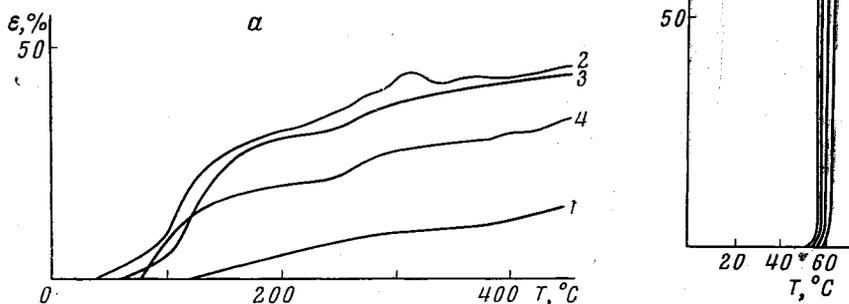
По данным рентгеноструктурного анализа, структура блок-сополимеров фракции I остается аморфной, а фракции II — кристаллической, как и у соответствующих гомополимеров, входящих в состав блок-сополимеров

Таблица 4
ПАН, полученный омылением блок-сополимеров ПЭ с ПАН
(характеристические частоты (см⁻¹) — 2240 с.)

Шифр	Выход полиакрилонитрила, вес. %	[η]*, д.л/г	K'	Элементарный состав (средний), %		
				С	N	H
ПАН	—	1,78	0,29	67,07	26,11	5,80
ПАН-I-I	91,2	2,11	0,33	67,52	23,76	5,90
ПАН-II-I	88,6	3,83	0,31	66,92	25,24	5,68
ПАН-III-I	87,4	3,55	0,31	67,82	26,48	5,99

* Характеристическую вязкость определяли в диметилформамиде.

и содержание которых является определяющим. При рассмотрении пленок блок-сополимеров соответствующих фракций в поляризационном микроскопе между скрещенными николями обнаружено, что сополимеры фракции I сферолитов не образуют, а сополимеры фракции II образуют сферолиты, но несколько меньших размеров, чем у исходного ПЭ. Полученные данные позволяют сделать вывод, что при больших и при малых значениях отношения n_2/n_1 полиоксизанатный и полиакрилонитрильный блоки соответственно суще-



Термомеханические свойства ПАН, ПЭ и блок-сополимеров фракций I и II:
1 — ПАН, 2 — БС-I-I, 3 — БС-I-I, 4 — БС-III-I, 5 — ПЭ, 6 — БС-II-I, 7 — БС-II-II
и 8 — БС-III-II

ственного влияния на изменение структуры надмолекулярных образований в блок-сополимерах не оказывают.

На рисунке представлены термомеханические кривые, снятые для блок-сополимеров фракций I и II. Термомеханические свойства определяли на приборе Цетлина (нагрузка 100 г на пуансон диаметром 4 мм). Из рисунка видно, что температуры размягчения блок-сополимеров фракции I незначительно повышаются с увеличением молекулярного веса полиакрилонитрильного блока, входящего в состав блок-сополимера (кривые 1—4), а температуры размягчения блок-сополимеров фракции II практически не отличаются от температуры размягчения исходного ПЭ (кривые 5—8).

Выводы

Синтезированы гетерокарбоцепные блок-сополимеры полимеризацией акрилонитрила в присутствии полиоксиантата, содержащего концевую надкислотную группу. 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
7 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Бёрлент, 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. № 171562, 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., **7**, 1807, 1965.
8. Г. С. Колесников, Г. Т. Гургенидзе, Высокомолек. соед., **4**, 1709, 1962.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYACRYLONITRILE AND POLYOXYENANTH BLOCK-COPOLYMER

L. K. Yaralov, H. S. Kolesnikov

Summary

The heterochain block-copolymers with polyoxyenanth and polyacrylonitrile blocks were prepared. Polyoxyenanth with terminal peracidic groups was macroinitiator. The block-copolymers properties were studied in solution and in the condensed state. The introduction of the polyoxyenanth section into chains decreases the softening temperature of polyacrylonitrill.