

УДК 66.095.26+678.746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ХЛОРСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИСТИРОЛА, СОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕВЫЕ
НАДКИСЛОТНЫЕ ГРУППЫ

Л. К. Яралов, Г. С. Колесников

Реакциям полимеризации, приводящим к образованию блок- и привитых сополимеров, в последние годы уделяется большое внимание. Синтезу и исследованию блок- и привитых сополимеров посвящено большое число оригинальных и обзорных работ [1—4]. Из рассматриваемых в этих работах способов получения блок-сополимеров одним из перспективных, по нашему мнению, является метод, основанный на обычной радикальной полимеризации винильных мономеров, инициированной макрорадикалами, образующимися в результате распада концевых перекисных групп макромолекул. Однако специфика синтеза исходного макроинициатора, заключающаяся в инициировании радикальной полимеризации винильного мономера бис-перекисями или бис-гидроперекисями, обуславливает обязательное наличие в нем в качестве примеси гомополимера, не содержащего перекисных или гидроперекисных групп, и высокую полидисперсность конечного продукта по составу, что сильно затрудняет последующий синтез и исследование блок-сополимеров.

Ранее нами был предложен способ получения блок-сополимеров [5], позволяющий не только устранить перечисленные выше трудности, возникающие при синтезе карбоцепных блок-сополимеров, но и синтезировать гетерокарбоцепные блок-сополимеры [5—8].

В настоящей работе мы попытались распространить предложенный способ получения блок-сополимеров на синтез карбоцепных блок-сополимеров и объектом исследования выбрали систему полистирол — *n*-хлорстиrol. В качестве исходного макроинициатора мы использовали полистирол с концевыми надкислотными группами, синтезируемый из «живого» полистирола. Синтез и исследование кинетики гомолитического распада такого макроинициатора описаны ранее [9].

Исходный полистирол (продукт «живой» полимеризации стирола) имел молекулярный вес 8800 (определенный титрованием концевых карбоксильных групп в неводной среде) и характеристическую вязкость 0,10 дL/g (толуол, 25°). По данным рентгеноструктурного анализа, он обладал аморфной структурой. Полистирол с концевыми надкислотными группами (ППС) сохранил структуру исходного полистирола, но его характеристическая вязкость оказалась несколько большей (0,14 дL/g, толуол, 25°), что, очевидно, является следствием соединения части макромолекул в более длинные макромолекулы перекисными мостиками, образующимися при обработке полистирола с концевыми хлорангидридными группами перекисью водорода.

Полимеризацию *n*-хлорстиrolа в присутствии ППС проводили в запаянных стеклянных ампулах, предварительно обезгаженных, как опи-

сано в [7]. В связи с высокой энергией активации реакции гомолитического распада концевых пероксигрупп ППС (порядка 36 ккал/моль) полимеризацию осуществляли при повышенных температурах: 160, 170 и 180°; продолжительность реакции составляла 72 часа.

В связи с высоким молекулярным весом исходного ППС концентрация перекисных групп, приходящихся на 1 моль полимеризуемого мономера, при принятых в исследовании соотношениях компонентов реакционной смеси в несколько раз меньше, чем в обычных случаях полимеризации винильных мономеров с использованием в качестве инициатора перекиси бензоила. Столь низкая концентрация первичных макрорадикалов на начальной стадии реакции сополимеризации требует особо тщательной очистки исходного мономера во избежание возможной реакции передачи цепи через примеси.

Очистку *n*-хлорстиrola проводили следующим образом. Свежеперегнанный *n*-хлорстиrol выдерживали при 40—45° до образования сиропа. Из полученного сиропа непосредственно в полимеризационные ампулы в вакууме на эффективной ректификационной колонке (25 теоретических тарелок) в среде инертного газа отгоняли *n*-хлорстиrol (т. кип. 53,5°/3 мм).

Для изучения влияния изменения состава блок-сополимера на его свойства мы попытались, изменяя исходное соотношение ППС : *n*-хлорстиrol, синтезировать три типа блок-сополимеров различного состава (обозначаемых далее как БС-I, БС-II и БС-III). Очевидно, что изменение соотношения полистирольного и поли-*n*-хлорстирольного блоков в синтезированных блок-сополимерах может быть обусловлено только различной длиной поли-*n*-хлорстирольного блока, определяемого в свою очередь концентрацией первичных макрорадикалов, образующихся в результате гомолитического распада концевых надкислотных групп исходного ППС. Для сравнения степени превращения *n*-хлорстиrola в полимер, инициируемого и не инициируемого ППС в принятых условиях полимеризации, был поставлен контрольный опыт с чистым *n*-хлорстиrolом. Для определения степени превращения *n*-хлорстиrola в соответствующий блок-сополимер и гомополимер содержимое полимеризационных ампул переосаждали из 2%-ного раствора в хлороформе в 10-кратный объем *n*-гептана.

В табл. 1 приведены исходные соотношения компонентов и данные о степени превращения (в вес. %) *n*-хлорстиrola в полимер.

Таблица 1

Состав исходной смеси и степень превращения *n*-хлорстиrola

Шифр	Соотношение <i>n</i> -хлорстиrol : ППС		Степень превращения <i>n</i> -хлорстиrola, вес. %
	молярное	весовое	
БС-I	0,675	0,000738	93,5 : 6,5
БС-II	0,702	0,000307	97,3 : 2,7
БС-III	0,712	0,000159	98,6 : 1,4
ПХС *	1 : 0		1 : 0
			45,14

* ПХС — поли-*n*-хлорстиrol.

Турбидиметрическое титрование полученных продуктов полимеризации показало, что они не содержат гомополимера *n*-хлорстиrola. Для выяснения возможности отделения блок-сополимеров от непрореагировавшего ППС дробным фракционированием было проведено турбидиметрическое титрование блок-сополимеров каждого состава и соответствующих гомополимеров. Обнаружено, что при осаждении из 1%-ного бензольного раствора *n*-гептаном полученная смесь полимеров имеет две области осаждения, практически не отличающиеся от областей осаждения соответ-

Таблица 2

Области осаждения гомополимеров и 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
Поли-<i>n</i>-хлорстирол					
Бензол	0,14—0,81	0,35—1,43	Бензол	0,29—0,93	1,73—2,85
Бензол : ацетон (1 : 1)	0,28—0,78	1,48—2,27	Бензол : ацетон (1 : 1)	0,14—0,52	1,74—2,83
Тетрагидрофуран	0,78—1,55	1,74—2,35	Тетрагидрофуран	0,66—1,38	2,18—3,45
Диметилформамид	0,32—0,98	—	Диметилформамид	0,31—0,69	—
Блок-сополимер I-I					
Бензол	0,19—0,85	0,39—1,57	Бензол	0,23—0,88	1,63—2,74
Бензол : ацетон (1 : 1)	0,26—0,69	1,57—2,53	Бензол : ацетон (1 : 1)	0,15—0,59	1,67—2,79
Тетрагидрофуран	0,72—1,51	1,81—2,51	Тетрагидрофуран	0,70—1,41	2,08—3,27
Диметилформамид	0,32—0,95	—	Диметилформамид	0,31—0,69	—
Блок-сополимер II-I					
Бензол	0,15—0,80	0,36—1,51	Бензол	0,25—0,89	1,69—2,78
Бензол : ацетон (1 : 1)	0,28—0,75	1,50—2,31	Бензол : ацетон (1 : 1)	0,15—0,55	1,71—2,79
Тетрагидрофуран	0,77—1,55	1,79—2,45	Тетрагидрофуран	0,68—1,40	2,15—3,39
Диметилформамид	0,32—0,98	—	Диметилформамид	0,31—0,69	—
Блок-сополимер III-I					
Бензол	0,15—0,82	0,37—1,41	Бензол	0,27—0,91	1,72—2,81
Бензол : ацетон (1 : 1)	0,29—0,74	1,47—2,25	Бензол : ацетон (1 : 1)	0,16—0,55	1,70—2,82
Тетрагидрофуран	0,79—1,56	1,74—2,40	Тетрагидрофуран	0,67—1,35	2,16—3,43
Диметилформамид	0,32—0,98	—	Диметилформамид	0,32—0,71	—
Блок-сополимер III-II					

* Области осаждения находили при температуре раствора 20°.

ствующих гомополимеров (табл. 2). На основе результатов турбидиметрического титрования полученная смесь полимеров была разделена на приборе для дробного фракционирования 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.

Выделенные дробным осаждением блок-сополимеры переосаждали из 2%-ного раствора в бензоле в 10-кратный объем метанола, отфильтровывали и высушивали в вакууме при 50° и остаточном давлении 10^{-4} мм до постоянного веса.

Элементарный анализ и ИК-спектроскопия полученных блок-сополимеров показали, что продукты фракции I представляют собой блок-сополимеры полистирола с поли-*n*-хлорстиролом, в которых коэффициент полимеризации *n*-хлорстирола намного превосходит коэффициент полимеризации стирола (табл. 3). По данным рентгеноструктурного анализа все блок-сополимеры аморфны. В отличие от гетерокарбоцепных блок-сополимеров, в которых в качестве макроинициатора использовали полиоксиэтилен с концевыми надкислотными группами [7], блок-сополимеры фракции II представляют собой смесь не только полистирола с неактивными концевыми группами и поли-*n*-хлорстирола, образовавшегося в результате реакций рекомбинации макрорадикалов, возникших в результате распада концевых надкислотных групп инициатора, но и полистирола, образовавшегося в результате реакции передачи цепи такими макрорадикалами с участием атома хлора *n*-хлорстирола.

В силу того, что исходный макроинициатор содержит две концевые надкислотные группы, образующийся блок-сополимер состоит из трех блоков: двух поли-*n*-хлорстирольных и одного полистирольного. Благодаря различию в составе этих блоков по содержанию хлора в блок-сополимере можно рассчитать отношение суммарного коэффициента полимеризации двух поли-*n*-хлорстирольных блоков к коэффициенту полимери-

Таблица 3

Блок-сополимеры, полученные полимеризацией *n*-хлорстиrola в присутствии ППС

Шифр	Выход блок-сополимера, вес. %	[η] *, дл/г	K'	Элементарный состав (средний), %			$\frac{n_2 + n_3}{n_1}$	Характеристические частоты, см ⁻¹	n ₂
				C	Cl	H			
Фракция I									
ПХС	—	0,41	1,37	69,63	25,76	5,38	—	830 с., 1080 с., 1480 сп.	—
БС-I-I	91,3	0,26	3,55	68,44	24,71	5,06	19,8	830 с., 1080 с., 1380 с., 1450 с.	840
БС-II-I	93,9	0,28	3,02	69,76	24,74	5,45	26,2	То же	1110
БС-III-I	92,6	0,32	1,44	69,43	25,06	5,24	34,5	—	1470
Фракция II									
БС-I-II	7,5	0,12	1,21	92,37	4,23	7,61	0,15	770 с., 1380 сп., 1450 с., 1500 с.	—
БС-II-II	5,3	0,13	1,05	91,89	7,63	7,82	0,42	То же	18
БС-III-II	6,6	0,22	1,25	91,68	10,22	7,73	0,50	—	21
ПС **	—	0,10	1,38	91,25	—	7,73	—	770 с., 1450 с., 1500 с.	—

* Характеристическую вязкость определяли в толуоле при 25°. ** ПС — полистирол с концевыми карбоксильными группами.

Принятые сокращения: с. — сильная, сп. — средняя, сл. — слабая.
зации полистирольного блока. Отношение $(n_2 + n_3) / n_1$ рассчитывали по формуле:

$$\frac{n_2 + n_3}{n_1} = \frac{104,14[\text{Cl}]}{3546 - 138,6[\text{Cl}]},$$

где n_2 и n_3 — коэффициенты полимеризации поли-*n*-хлорстирольных блоков, n_1 — коэффициент полимеризации полистирола, [Cl] — процентное содержание хлора в блок-сополимере (из данных элементарного анализа). Правильность полученных расчетных данных была подтверждена данными вискозиметрических измерений (табл. 3), проведенных для соответствующих блок-сополимеров. Было обнаружено, что с увеличением отношения $(n_2 + n_3) / n_1$ возрастает и характеристическая вязкость соответствующего блок-сополимера, а значение константы Хаггинса уменьшается. Если принять, что $n_2 = n_3$ (такое допущение вполне правомерно, поскольку инициирующая способность концевых надкислотных групп ППС одинакова), то легко вычислить средние значения n_2 и n_3 , так как величина n_1 известна. Вычисленные значения n_2 приведены в табл. 3.

Для определения влияния изменения $(n_2 + n_3) / n_1$ в блок-сополимерах на их механические свойства из сополимеров фракции I были изготовлены пленки и испытаны на прочность при разрыве. Пленки отливали из 0,5 %-ного раствора в хлороформе на целлофановую подложку. Гомополи-*n*-хлорстирол, полученный в присутствии 1,5 вес. % перекиси бензоила в аналогичных условиях, не образует пленки. Данные о разрывной прочности образцов и их относительном удлинении при разрыве представлены в табл. 4.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о заметном пластифицирующем действии на сополимер полистирольного блока, входящего

Таблица 4
Механические свойства блок-сополимеров полистирола с поли-*n*-хлорстиролом*

Шифр	Предел прочности при разрыве, кГ/см ²	Относительное удлинение (расчетная длина 10 м.м.), %
БС-I-I	222	2—5
БС-II-I	237	2—5
БС-III-I	244	2—5

* Среднее из трех измерений.

в состав блок-сополимера, несмотря на то, что он по своей структуре аналогичен поли-*n*-хлорстиролу.

Из рис. 1, на котором представлена зависимость разрывной прочности образцов блок-сополимеров от величины отношения $(n_2 + n_3) / n_1$, видно, что наблюдающееся незначительное изменение прочности образцов связано с молекулярным весом исследуемого образца, так как последний повышается с увеличением отношения $(n_2 + n_3) / n_1$.

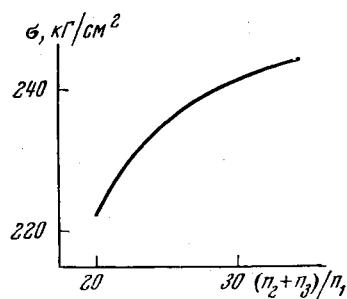


Рис. 1. Зависимость разрывной прочности (σ) блок-сополимеров при растяжении от соотношения $(n_2 + n_3) / n_1$

промежуточное положение между температурами размягчения ПС и ПХС. Температуры размягчения блок-сополимеров фракции II, для которых отношение $(n_2 + n_3) / n_1$ невелико, практически не отличаются от температуры размягчения ПС.

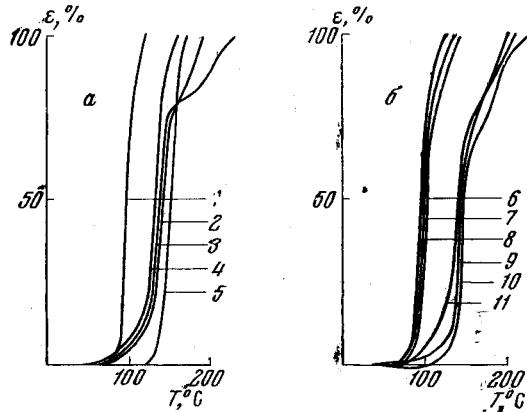


Рис. 2, а, б. Термомеханические свойства гомополимеров и блок-сополимеров фракций I и II:

1 — ПС, 2 — ВС-I-I, 3 — ВС-II-I, 4 — ВС-III-I, 5 — ПХС,
6 — ВС-I-II, 7 — ВС-II-II, 8 — ВС-III-II, 9 — смесь
ВС-I-I с ВС-I-II, 10 — смесь ВС-II-I с ВС-II-II, 11 —
смесь ВС-III-I с ВС-III-II

Выводы

Показана возможность синтеза карбоцепных блок-сополимеров иницированием полимеризации *n*-хлорстирола макроинициатором, представляющим собой полистирол с концевыми надкислотными группами. Изучены свойства полученных блок-сополимеров полистирола с поли-*n*-хлорстиролом в растворе и в конденсированном состоянии.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
9 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Успехи химии, 31, 1025, 1962.
2. У. Берлент, А. Хоффман, Привитые и блок-сополимеры, Изд. иностр. лит., 1963.
3. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, Изд. «Мир», 1964.
4. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии, 34, 454, 1965.
5. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Авт. свид. 171562, 1963; Бюлл. изобретений, 1965, № 11.
6. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 554, 1965.
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.

POLYMERIZATION OF *p*-CHLOROSTYRENE IN PRESENCE OF POLYSTYRENE WITH TERMINAL PERACIDIC GROUPS

L. K. Yaralov, H. S. Kolesnikov

Summary

It has been demonstrated the possibility of synthesis of carbochain block-copolymers by polymerization of *p*-chlorostyrene initiated with macroinitiator which is polystyrene with terminal peracidic groups. The behaviour of the obtained block-copolymers have been studied in solutions and in solid state.