

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 7

УДК 66.095.26:678.(744+746):678=13

### СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСТИРОЛА, СОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕВЫЕ НАДКИСЛОТНЫЕ ГРУППЫ

*Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, М. П. Цюрупа*

Ранее была показана возможность синтеза блок-сополимеров полимеризацией винильных мономеров, инициируемой макрорадикалами, образующимися при распаде концевых надкислотных групп полимерного инициатора [1—6]. В настоящей работе приведены результаты, полученные при полимеризации метилметакрилата в присутствии полистирола с концевыми надкислотными группами. Синтез и исследование этого макроинициатора описаны в [7].

В связи с относительно высоким молекулярным весом исходного макроинициатора (ППС) по сравнению с молекулярными весами обычно используемых мономерных инициаторов, концентрация перекисных групп, приходящихся на 1 моль полимеризуемого мономера, примерно в 10—50 раз меньше, чем в случае полимеризации винильных мономеров в присутствии перекиси бензоила. Поэтому на начальной стадии процесса получения блок-сополимера имеет место крайне низкая концентрация первичных радикалов, что вызывает необходимость особо тщательной очистки исходного метилметакрилата (ММА) для сведения к минимуму вероятности протекания реакции передачи цепи через примеси. В настоящей работе очистку MMA осуществляли, как описано в [5].

Синтез исследуемых блок-сополимеров проводили в запаянных вакуумированных стеклянных ампулах. Для исключения влияния кислорода воздуха, влаги и т. п. на процесс блок-сополимеризации ампулы перед запаиванием обезгаживали, как описано в [2]. Температурный режим, при котором проводили блок-сополимеризацию в соответствии с определенной ранее энергией активации реакции распада концевых перекисных групп ППС, выдерживали следующий: 24 часа при 160°, 24 часа при 170° и 24 часа при 180°.

Используемый в настоящей работе ППС имел молекулярный вес 8800 (определенный титрованием концевых карбоксильных групп в неводной среде [7] исходного полистирола с концевыми карбоксильными группами), характеристическую вязкость 0,24 дL/g (толуол, 25°) и аморфную структуру.

Очевидно, что блок-сополимеры, образующиеся в результате полимеризации MMA, инициируемой ППС, будут состоять из трех полимерных фрагментов — центрального полистирольного и двух обрамляющих его полиметилметакрилатных фрагментов. Такое строение макромолекулы блок-сополимера обусловлено, во-первых, тем, что исходный макроинициатор (ППС) имеет две концевые надкислотные группы практически равной инициирующей активности, и, во-вторых, тем, что обрыв цепи

в случае полимеризации MMA происходит главным образом в результате диспропорционирования растущих радикалов.

Различное соотношение длин полимерных фрагментов, входящих в состав макромолекулы синтезируемых блок-сополимеров при постоянной длине полистирольного фрагмента (ПС) исходного макроинициатора, может быть обусловлено только различной длиной полиметилметакрилатных фрагментов (ПММА). Длина этих фрагментов в свою очередь определяется исключительно концентрацией первичных макрорадикалов, образующихся в результате распада концевых надкислотных групп ППС. Поэтому

Таблица 1

Состав исходной смеси и степень превращения  
MMA в ПММА

Шифр	Соотношение MMA : ППС		Степень превращения, вес. %
	мольное	весовое	
ПММА	1,000 : 0,000000	100 : 0,0	82,3
БС-I	0,902 : 0,001110	90,2 : 9,8	99,1
БС-II	0,955 : 0,000512	95,5 : 4,5	98,6
БС-III	0,977 : 0,000261	97,7 : 2,3	98,2

с целью изучения влияния изменения состава блок-сополимера на его свойства мы пытались, изменяя исходное соотношение макроинициатор: : метилметакрилат, синтезировать три типа блок-сополимеров различного состава (обозначаемых далее как БС-I, БС-II и БС-III). Исходные соотношения компонентов и степень превращения MMA в ПММА приведены в табл. 1.

Таблица 2

Области осаждения полистирола, ПММА и блок-сополимеров полистирола с ПММА\*

Растворитель	Области осаждения (объемы осадителя на 1 объем растворителя)					
	метанол	н-гептан	метанол	н-гептан	метанол	н-гептан
Полистирол	Полистирол	Блок-сополимер II-I	Блок-сополимер II-II			
Бензол	0,29—0,93	1,73—2,85	1,57—3,21	0,47—1,00	0,33—0,95	1,71—2,83
Бензол : ацетон (1 : 1)	0,14—0,52	1,74—2,83	1,78—3,25	0,55—1,09	0,15—0,55	1,77—2,81
Тетрагидрофуран	0,66—1,38	2,18—3,45	1,41—2,43	0,37—0,67	0,71—1,42	2,11—3,42
Диметилформамид	0,31—0,69	—	1,71—4,33	—	0,33—0,72	—
Полиметилметакрилат	Полиметилметакрилат	Блок-сополимер III-I	Блок-сополимер III-II			
Бензол	1,71—3,07	0,37—0,87	1,61—3,22	0,43—0,90	0,35—0,96	1,69—2,82
Бензол : ацетон (1 : 1)	1,92—3,51	0,61—1,21	1,85—3,30	0,57—0,92	0,47—0,59	1,79—2,88
Тетрагидрофуран	1,52—2,71	0,37—0,53	1,44—2,49	0,36—0,55	0,73—1,41	2,15—3,22
Диметилформамид	1,89—4,57	—	1,80—4,41	—	0,35—0,71	—
Блок-сополимер I-I	Блок-сополимер I-II					
Бензол	1,58—3,11	0,49—1,07	0,41—0,99	1,67—2,77		
Бензол : ацетон (1 : 1)	1,71—3,22	0,59—1,17	0,19—0,67	1,69—2,87		
Тетрагидрофуран	1,38—2,36	0,39—0,77	0,76—1,51	2,03—3,21		
Диметилформамид	1,67—4,21	—	0,37—0,75	—		

\* Области осаждения находили при температуре раствора 20°.

Для сравнения степени превращения MMA в ПММА в результате термической полимеризации MMA, которая может иметь место в принятых условиях полимеризации, со степенью превращения MMA в ПММА, инициируемого ППС, был поставлен контрольный опыт с чистым MMA, результаты которого приведены в табл. 1.

Для определения степени превращения MMA в соответствующий блок-сополимер и гомополимер содержимое ампул осаждали из 2%-ного раствора-

ра в хлороформе 10-кратным объемом метанола и сушили в вакууме (1 мм) при 60° до постоянного веса. Полученные данные приведены в табл. 1.

Так же, как и в других аналогичных случаях синтеза блок-сополимеров, было проведено турбидиметрическое титрование полученной смеси полимерных продуктов, которое показало, что продукты полимеризации не содержат ПММА. Для выяснения возможности отделения блок-сополимеров от непрореагировавшего ППС было проведено дробное фракционирование смеси блок-сополимеров каждого состава, а также соответствую-

Таблица 3

Блок-сополимеры, полученные полимеризацией ММА в присутствии ППС

Шифр	Выход блок-сополимера, %	$\eta_{\text{sp}}^{\ast}$	Константа Хартингса, K'	Элементарный состав (средний), %		m/n	Характеристические частоты, ** см <sup>-1</sup>
				C	H		
ПММА	—	1,05	0,33	58,92	7,99	—	1740 с, 2853 с
БС-I-I	74,6	1,17	0,69	62,06	7,87	15,13	770 сл, 1740 с, 2853 с
БС-II-I	79,7	1,47	0,21	61,52	7,95	22,02	770 сл, 1740 с, 2853 с
БС-III-I	83,4	1,15	0,36	60,26	7,89	133,5	770 сл, 1740 с, 2853 с
БС-I-II	25,4	0,13	1,12	91,63	7,62	—	770 с, 1450 с, 1740 сп
БС-II-II	20,3	0,14	1,21	92,07	7,83	—	1740 сп
БС-III-II	16,6	0,12	0,99	91,73	7,79	—	1740 сп

\* Характеристическую вязкость определяли в толуоле при 25°.

\*\* Интенсивность полос: с — сильная, сл — слабая, сп — средняя.

ших гомополимеров. Обнаружено, что при осаждении из 1%-ного бензольного раствора *n*-гептаном области осаждения соответствующих гомополимеров значительно отстоят друг от друга, а смеси продуктов синтеза блок-сополимеров всех трех составов имеют по две области осаждения, практически совпадающие с областями осаждения ПММА и стирола. На основании результатов дробного фракционирования, приведенных в табл. 2, на приборе для дробного фракционирования смеси блок-сополимеров каждого из составов были разделены 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 соответственно (объемное соотношение бензол: *n*-гептан принимали равным 1,00 : 1,47). Блок-сополимеры фракции-I выделяли обычным фильтрованием, а блок-сополимеры фракции-II — упариванием маточного раствора.

Выделенные фракции блок-сополимеров переосаждали из 1%-ного раствора в хлороформе 10-кратным объемом метанола и сушили в вакууме (10<sup>-4</sup> мм) при 70° до постоянного веса. Выход блок-сополимеров каждой фракции (вес. %) приведен в табл. 3.

Элементарный анализ, ИК-спектроскопия и данные вискозиметрических измерений полученных блок-сополимеров (см. табл. 3) показали, что продукты фракции-I представляют собой блок-сополимеры ПС и ПММА, в которых коэффициент полимеризации ПММА намного превосходит коэффициент полимеризации ПС. Блок-сополимеры фракции-II, очевидно, представляют собой механическую смесь макроинициатора с неактивными концевыми группами с блок-сополимерами ПС с ПММА, в которых длины полимерных фрагментов, входящих в их состав, различаются незначительно. Такие блок-сополимеры могли образоваться в результате реакций рекомбинации и диспропорционирования растущих макрорадикалов на ранней стадии синтеза блок-сополимеров, когда вязкость реакционной среды еще незначительна, а подвижность растущих макрорадикалов достаточно велика. По данным рентгеноструктурного анализа все блок-сополимеры обеих фракций аморфны.

Так как синтезированные блок-сополимеры, по-видимому, состоят из трех блоков — одного блока ПС и двух обрамляющих его блоков ПММА, то, очевидно, можно допустить возможность определения среднестатистического соотношения коэффициентов полимеризации блоков ПС и ПММА в блок-сополимерах по данным элементарного анализа. Исходя из значительного различия в содержании углерода в составляющих блок-сополимеры гомополимерных фрагментах, отношение суммарного среднестатистического коэффициента полимеризации двух ПММА-блоков к среднестатистическому коэффициенту полимеризации ПС-блока находили по формуле:

$$\frac{m}{n} = \frac{9608 - 104,14[C]}{100,11[C] - 6005},$$

где  $m = n_1 + n_2$ , а  $n_1$  и  $n_2$  — среднестатистические коэффициенты полимеризации ПММА-блоков;  $n$  — среднестатистический коэффициент полимеризации ПС-блока, [C] — содержание углерода в блок-сополимере (по данным элементарного анализа), %. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Для определения влияния фрагментов ПС на механические свойства ПММА были проведены механические испытания образцов синтезированных блок-сополимеров фракции-I. Полученные результаты представлены в табл. 4. На рис. 1 показана зависимость разрывного усилия образцов от содержания макроинициатора в

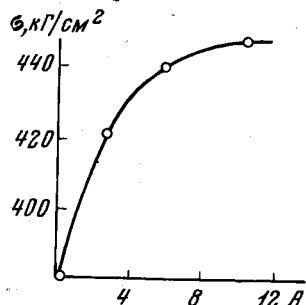


Рис. 1. Зависимость разрывного усилия ( $\sigma$ ) блок-сополимеров ПС и ПММА от содержания макроинициатора ( $A$ ) в исходной смеси ( $\text{моль} \cdot 10^{-4} / \text{моль ММА}$ )

исходной смеси. Из рис. 1 видно, что разрывная прочность образцов возрастает с увеличением концентрации макроинициатора в изученной области концентрации. В то же время наличие в блок-сополимере ПС-фрагмента оказывает на макромолекулу ПММА значительное пластифицирующее влияние (см. табл. 4). Относительное удлинение при разрыве у образцов блок-сополимеров по сравнению с образцами гомополиметилметакрилата возрастает в 10—14 раз. В процессе разрыва исследуемых образцов блок-сополимеров наблюдалось интересное явление. Оказалось, что у блок-сополимеров с максимальным содержанием ПС в макромолекуле (БС-I-I)

Таблица 4  
Механические свойства блок-сополимеров ПС с ПММА \*

Полимер	Предел прочности при разрыве *, кг/см²	Относительное удлинение (расчетная длина на 10 мм), %
ПММА **	380	2—3
БС-I-I	447	26—28
БС-II-I	439	26—28
БС-III-I	420	26—28

\* Определяя предел прочности при разрыве, брали среднее из трех измерений.

\*\* ПММА — гомополиметилметакрилат, полученный в условиях синтеза блок-сополимеров ПС с ПММА в отсутствие ППС.

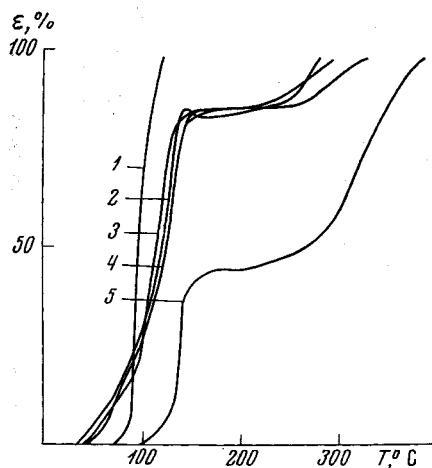


Рис. 2. Термомеханические свойства ПС, ПММА и блок-сополимеров ПС с ПММА фракции-I:

1 — ПС; 2 — БС-I-I; 3 — БС-II-I; 4 — БС-III-I; 5 — ПММА

в процессе растяжения образуется шейка, рентгеноструктурный анализ которой показал наличие в области шейки незначительно упорядоченной структуры.

Термомеханические свойства блок-сополимеров ПС с ПММА были изучены на приборе Цетлина. Полученные результаты представлены на рис. 2, из которого видно, что температура размягчения блок-сополимеров состава БС-I-I, БС-II-I и БС-III-I (кривые 2, 3 и 4) лежит ниже температуры размягчения как ПММА, так и ПС (кривые 5 и 1 соответственно). По своему характеру термомеханические кривые 2—4 также значительно отличаются от термомеханических кривых 1 и 5, что выражается в том, что перегиб, присущий ПММА (кривая 5), у них начинается при относительных деформациях, примерно в два раза больших, чем у ПММА.

### Выводы

Инициированием радикальной полимеризации метилметакрилата макрорадикалами, образующимися при распаде концевых надкислотных групп, содержащихся на концах цепи макромолекулы полистирола, синтезированы карбоцепные блок-сополимеры полистирола с полиметилметакрилатом. Показано, что наличие в цепи макромолекул блок-сополимера полистирольных фрагментов, химически связанных с полиметилметакрилатными фрагментами, оказывает на последние пластифицирующее влияние, выражющееся в резком увеличении относительного удлинения при разрыве.

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

Поступила в редакцию  
13 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 8, 513, 1966.
2. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 8, 674, 1966.
3. Л. К. Яралов, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 8, 870, 1966.
4. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 8, 2084, 1966.
5. Л. К. Яралов, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед. А9, 92, 1967.
6. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Авт. свид. 171562, 1963; Бюлл. изобретений, 1965, № 11.
7. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 1807, 1965.

---

### SYNTHESIS OF POLYSTYRENE-POLYMETHYLMETHACRYLATE BLOCK-COPOLYMERS BY METHYLMETHACRYLATE POLYMERIZATION IN PRESENCE OF POLYSTYRENE WITH END PEROXIDE GROUPS

*H. S. Kolesnikov, L. K. Yaralov, M. P. Tsurupa*

#### Summary

Carbochain block-copolymers are prepared by radical methylmethacrylate polymerization initiated with macroradicals formed at decomposition of end peroxide groups in polystyrene molecules prepared by «living» polymerization. Solution and block behaviour of the copolymers has been studied. The presence of polystyrene segment in the macromolecules causes plasticizing effect resulting in higher ultimate elongation.