

УДК 541.64:678.743

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА С ПОЛИСТИРОЛОМ
И С ПОЛИОКСИЭНАНАТОМ

Г. С. Колесников, **Л. К. Яралов**, **Т. А. Бабушкина**,
Г. К. Семин

Одним из путей химической модификации полимеров является направленный синтез блок-сополимеров. Различные пути синтеза таких сополимеров описаны в оригинальных и обзорных работах [1—3]. Однако, несмотря на многочисленность описанных способов, большинство из них обладает общими недостатками, которые не позволяют выделить блок-сополимеры без примеси соответствующих гомополимеров. Последнее обстоятельство вызвано тем, что, как правило, не удается синтезировать исходный макроинициатор с узким молекулярно-весовым распределением и не содержащий в своем составе макромолекулу с неактивными концевыми группами.

Ранее нами был предложен способ получения гетероцепных [4] и карбоцепных [5] инициаторов, позволяющий устранить эти недостатки благодаря тому, что каждая макромолекула исходного макроинициатора содержала активную концевую группу, а полимер в целом обладал узким молекулярно-весовым распределением. В качестве макроинициатора для синтеза карбогетероцепных блок-сополимеров [6—9] использовали полиоксиэнат (ППЭ), а для карбоцепных [10—12] — полистирол (ППС), которые содержали концевые надкислотные группы, способные в определенных условиях распадаться с образованием соответствующих макrorадикалов.

В настоящей работе была предпринята попытка синтеза и изучения блок-сополимеров на основе ППЭ и ППС с винилиденхлоридом.

Исходный ППЭ, используемый в работе, имел характеристическую вязкость 0,11 дL/g (толуол, 25°) и высокую степень упорядоченности, а ППС — характеристическую вязкость 0,14 дL/g (толуол, 25°) и неупорядоченную структуру.

В связи с относительно высокими молекулярными весами исходных макроинициаторов — ППЭ и ППС — по сравнению с молекулярными весами обычно используемых инициаторов концентрация надкислотных групп, приходящихся на один моль полимеризуемого винилиденхлорида, примерно в 10—50 раз меньше, чем в случае полимеризации винильных мономеров в присутствии перекиси бензоила при одной и той же весовой концентрации. Поэтому на начальной стадии полимеризации концентрация первичных радикалов очень низка, что вызывает необходимость особо тщательной очистки исходного мономера для сведения к минимуму вероятности протекания реакции передачи цепи через примеси. Непосредственно перед полимеризацией исходный винилиденхлорид дважды перегоняли в среде аргона на эффективной ректификационной колонке (25 теоретических тарелок), после чего определяли степень чистоты на хроматографе конструкции СКБ ИОХ АН ССР.

Синтез блок-сополимеров осуществляли в запаянных ампулах, которые предварительно вакуумировали. Для исключения влияния кислорода воздуха, влаги и т. п. на процесс блок-сополимеризации содержимое ампул перед запаиванием обезгаживали методом последовательного многократного замораживания (жидкий азот) и оттаивания в глубоком вакууме (10^{-5} мм). Температурный режим, при котором проводили блок-сополимеризацию, в зависимости от определенной ранее энергии активации распада перекисных групп ППЭ [13] и ППС [14] выдерживали следующий: в случае ППЭ ампулы выдерживали по 24 часа при 70, 80 и 90°, а в случае ППС — по 24 часа при 160, 170 и 180°.

Очевидно, что блок-сополимеры, синтезируемые в присутствии ППС, будут отличаться от блок-сополимеров, полученных в присутствии ППЭ,

не только тем, что в первом случае должна образоваться карбоцепная, а во втором — карбогетероцепная макромолекула, но и расположением в ней полимерных фрагментов. В связи с тем, что макромолекула ППС содержит две концевые перекисные группы, а ППЭ — одну, карбоцепные блок-сополимеры будут, очевидно, состоять из трех полимерных фрагментов — центрального полистирольного и двух обрамляющих его полимерных фрагментов поливинилиденхлорида, в то время как карбогетероцепные блок-сополимеры могут состоять лишь из двух фрагментов — полиоксиэанатного и поливинилиденхлоридного.

Таблица 1

Состав исходной смеси и степень превращения винилиденхлорида при полимеризации, инициируемой ППС и ППЭ

Полимер	Соотношение винилиденхлорид : макроинициатор		Степень превращения винилиденхлорида, вес. %
	мольное	весовое	
Винилиденхлорид — ППС			
БС-I	0,886 : 0,001615	85,8 : 14,2	33,1
БС-II	0,967 : 0,000716	93,7 : 6,3	20,7
БС-III	0,997 : 0,000375	96,7 : 3,3	14,6
Винилиденхлорид — ППЭ			
БС ¹ -I	0,892 : 0,002450	85,3 : 14,7	90,3
БС ¹ -II	0,964 : 0,001110	93,4 : 6,6	95,8
БС ¹ -III	0,996 : 0,000567	96,6 : 3,4	91,2

Различное соотношение длин полимерных фрагментов, входящих в состав макромолекулы синтезируемых блок-сополимеров, при постоянной длине полимерного фрагмента соответствующего макроинициатора, может быть обусловлено, по-видимому, только различной длиной поливинилиденхлоридных фрагментов, образующихся при полимеризации винилиденхлорида. Величина этого фрагмента, в свою очередь, определяется исключительно концентрацией первичных макрорадикалов, образующихся в результате распада концевых перекисных групп ППС или ППЭ. Поэтому с целью изучения влияния изменения состава блок-сополимера на его свойства мы попытались, изменяя исходное соотношение макроинициатора : винилиденхлорид, синтезировать блок-сополимеры различного состава.

Для определения степени превращения винилиденхлорида в полимер под влиянием макроинициатора в принятых условиях полимеризации ставился контрольный опыт с чистым винилиденхлоридом.

Изменяя исходное соотношение макроинициатор : винилиденхлорид, синтезировали три типа блок-сополимеров различного состава, обозначаемые далее как БС-I, БС-II, БС-III, БС¹-I, БС¹-II и БС¹-III. Смесь полимеров каждого состава в течение 48 час. экстрагировали кипящим абсолютным тетрагидрофураном для определения степени превращения винилиденхлорида в соответствующий блок-сополимер (табл. 1) и отделения смеси непрореагированного макроинициатора и блок-сополимеров, в которых длина поливинилиденхлоридного фрагмента незначительна по сравнению с длиной макромолекулы макроинициатора. В результате такой обработки синтезированные блок-сополимеры были разделены на две фракции, обозначаемые далее как БС-I-1, БС-II-1, БС-III-1, БС-I-2, БС-II-2, БС-III-2, БС¹-I-1, БС¹-II-1, БС¹-III-1, БС¹-I-2, БС¹-II-2 и БС¹-III-2.

Элементарный анализ, ИК-спектроскопия и данные рентгеноструктурного анализа позволяют предположить, что смесь полимеров фракции 1 представляет блок-сополимеры полистирола и полиоксиэаната с поливинилиденхлоридом, в которых длина поливинилиденхлоридных фрагментов

превосходит длину исходного макроинициатора. При этом полистирольные и полиоксиэаннатные фрагменты, состоящие из макромолекул относительно небольшого молекулярного веса, не оказывают на свойства поливинилиденхлорида существенного влияния. Выражается это в том, что синтезированный блок-сополимер фракции 1 остается нерастворимым в горячем тетрагидрофуране. Блок-сополимеры фракции 2 представляют собой, очевидно, механическую смесь ППС или ППЭ с неактивными концевыми группами с блок-сополимером, в котором длина поливинилиденхлоридных фрагментов незначительна по сравнению с длиной макромолекулы исходного инициатора. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства блок-сополимеров поливинилиденхлорида с ППС и ППЭ

Полимер	Выход блок-сополимера, вес. %	Элементарный состав, %			<i>m/n</i>	Характеристические частоты, см^{-1}	Структура блок-сополимера
		C	Cl	H			
БС-I-1	70,2	26,27	68,97	2,35	17,45	1470 с, 1380 сп	Кристаллическая
БС-II-1	75,3	26,05	69,13	2,27	18,85	1470 с, 1380 сп	»
БС-III-1	82,1	27,75	60,30	2,13	15,65	1470 с, 1380 сп	»
БС-I-2	26,3	90,20	1,93	7,67	0,036	1470 сп, 1380 с	Аморфная
БС-II-2	22,8	89,62	1,85	7,60	0,035	1470 сп, 1380 с	»
БС-III-2	15,7	70,74	4,53	7,44	0,087	1470 сп, 1380 с	»
БС ¹ -I-1	92,7	26,83	67,32	2,41	15,05	1470 с, 1740 сл	Кристаллическая
БС ¹ -II-1	63,1	25,88	69,63	1,90	25,54	1470 с, 1740 сл	»
БС ¹ -III-1	87,3	27,58	69,73	2,30	26,31	1470 с, 1740 сл	»
БС ¹ -I-2	5,9	49,56	27,68	6,29	0,812	1470 сп, 1740 с	»
БС ¹ -II-2	36,5	49,86	25,48	6,33	0,724	1470 сп, 1740 с	»
БС ¹ -III-2	12,2	60,45	12,17	9,12	0,264	1470 сп, 1740 с	»

Так как в блок-сополимерах полистирола и полиоксиэаната с поливинилиденхлоридом в фрагментах поливинилиденхлорида содержатся атомы хлора, которого нет во фрагментах полистирола и полиоксиэаната, то на основании данных элементарного анализа удалось рассчитать m/n — суммарное среднестатистическое отношение коэффициентов полимеризации двух блоков поливинилиденхлорида к коэффициенту полимеризации полистирольного блока по формуле

$$\frac{m}{n} = \frac{104 \cdot 14 \cdot [\text{Cl}]}{7092 - 96,95 \cdot [\text{Cl}]},$$

где $m = m_1 + m_2$, (m_1 и m_2) — коэффициенты полимеризации поливинилиденхлоридных блоков, n — коэффициент полимеризации полистирольного блока и $[\text{Cl}]$ — процентное содержание хлора в блок-сополимере. Для блок-сополимеров поливинилиденхлорида с полиоксиэанатом аналогичное отношение рассчитывали по формуле

$$\frac{m}{n} = \frac{128 \cdot 18 \cdot [\text{Cl}]}{7092 - 96,95 \cdot [\text{Cl}]},$$

где n — коэффициент полимеризации полиоксиэанатного блока.

Вычисленные значения m/n для соответствующих блок-сополимеров приведены в табл. 2.

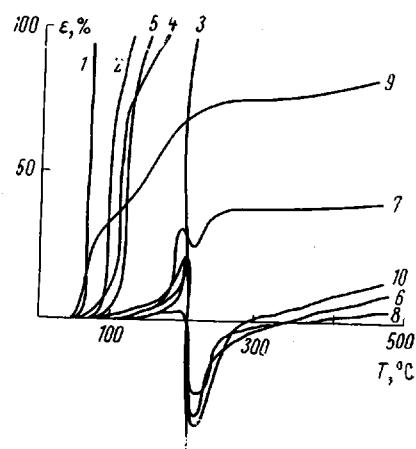
Термомеханические свойства синтезированных блок-сополимеров представлены на рисунке, из которого видно, что термомеханические кривые блок-сополимеров полистирола с поливинилиденхлоридом и полиоксиэанатом с поливинилиденхлоридом по своему характеру близки и мало отличаются от термомеханической кривой чистого поливинилиденхлорида. У всех этих кривых (кривые 3, 6, 7, 8 и 10) наблюдается образование «горба» в области температур 180—200°, что, очевидно, можно объяснить ин-

тенсивной деструкцией блок-сополимеров и гомополивинилиденхлорида при этой температуре. Термомеханические кривые блок-сополимеров фракции 1 отличаются от термомеханической кривой поливинилиденхлорида только начальной температурой размягчения, которая у блок-сополимеров сдвинута в область температур размягчения исходного макроинициатора. В отличие от них блок-сополимеры фракции 2 (кривые 4, 5 и 9) сильно отличаются по своим термомеханическим свойствам от соответствующих макроинициаторов (кривые 1 и 2), что выражается в заметном повышении термостойкости блок-сополимеров.

С целью изучения влияния природы исходного макроинициатора на молекулярную упорядоченность синтезируемого блок-сополимера полученные сополимеры исследовали с помощью метода ядерного квадрупольного резонанса. При сравнении полученных результатов с данными предыдущих исследований структуры поливинилиденхлорида, полученного различными методами, было обнаружено резкое сужение полос поглощения. Наблюдаемое явление свидетельствует о большей упорядоченности макромолекул блок-сополимеров по сравнению с чистым поливинилиденхлоридом, что, очевидно, можно объяснить следующим образом. При растворении макроинициатора в винилиденхлориде вокруг макромолекулы инициатора образуется сольватная оболочка, состоящая из ориентированных определенным образом молекул винилиденхлорида. При нагревании такого раствора до температуры распада концевых надкислотных групп, образующиеся на концах макромолекул радикалы начинают инициировать полимеризацию винилиденхлорида, причем в первую очередь в реакциях полимеризации будут вступать близлежащие молекулы винилиденхлорида, т. е. те молекулы, которые ориентированы в сольватной оболочке макроинициатора. При обычной гомополимеризации винилиденхлорида по достижении определенного молекулярного веса полимер выпадает в осадок, так как винилиденхлорид является осадителем для поливинилиденхлорида. В нашем случае можно ожидать образования блоков поливинилиденхлорида большего молекулярного веса, так как блок макроинициатора, входящий в состав образующегося блок-сополимера, повышает растворимость блок-сополимера в винилиденхлориде. Высказанное предположение позволяет допустить возможность образования в процессе синтеза блок-сополимеров макромолекул поливинилиденхлорида с более четким и упорядоченным расположением элементарных звеньев, что в свою очередь приводит к образованию надмолекулярных структур с меньшими дефектами по сравнению с гомополивинилиденхлоридом.

Выводы

Синтезированы карбоцепные и гетерокарбоцепные блок-сополимеры поливинилиденхлорида с полистиролом и с полиоксиэтиленом радикальной полимеризацией винилиденхлорида, инициируемой макрорадикалами, образующимися при термическом распаде концевых надкислотных групп полистирола и полиоксиэтилената. Изучены свойства полученных блок-сополимеров в растворе и конденсированном состоянии. Показано, что над-



Термомеханические свойства ППС, ППЭ, ПВХ и блок-сополимеров фракций 1 и 2:
1 — ППЭ, 2 — ППС, 3 — БС-I-1, 4 — БС-I-2,
5 — БС-III-2, 6 — БС-I-1, 7 — БС-II-1, 8 —
БС-III-1, 9 — БС-II-2 и 10 — ПВХ

молекулярная структура блок-сополимеров значительно более упорядочена, чем у гомополивинилиденхлорида, полученного обычными способами.

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

Поступила в редакцию
20 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Берлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, изд-во «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, Авт. свид. 189575, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 24.
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, Ж. прикл. химии, 40, 2811, 1967.
10. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 8, 2018, 1966.
11. Л. К. Яралов, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A9, 92, 1967.
12. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, М. П. Чуприяна, Высокомолек. соед., A9, 1570, 1967.
13. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 551, 1965.
14. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 1807, 1965.

BLOCK-COPOLYMERS OF POLYVINYLDENECHLORIDE WITH POLYSTYRENE AND POLYOXYENANT

H. S. Kolesnikov, L. K. Yaralov, T. A. Babushkina,

G. K. Semin

Summary

Carbochain and carbo-heterochain block-copolymers of polyvinylidenechloride with polystyrene and polyenant have been synthesized using polystyrene and polyoxyenant with peracidic end groups. The behavior of the prepared block-copolymers has been studied in solution and in mass.
