

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 4

УДК 541(64+459)

## ПОЛУЧЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОЛИГОПЕРЕКИСНЫХ ИНИЦИATOROв, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ПО ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ПЕРЕКИСНЫЕ ГРУППЫ

Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, Н. М. Домарева

Показана перспективность использования диацильных олигоперекисных инициаторов с чередующимися по термоустойчивости перекисными группами для синтеза поли(стирол-блок-метилметакрилата) и поли(дивинил-блок-стирола) с высокими (<83%) выходами. Найдены оптимальные условия проведения процесса. Показана возможность регулирования состава блок-сополимеров, получения блок-сополимеров с многократно чередующимися блоками обоих мономеров. Исследование композиционной неоднородности поли(стирол-блок-метилметакрилата) методами светорассеяния, рефрактометрии и осмометрии позволило установить, что она возрастает с увеличением доли «активного» полистирола при блок-сополимеризации и с уменьшением молекулярного веса последнего.

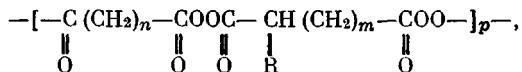
Получение блок-сополимеров методом радикальной полимеризации во всех случаях сводится к полимеризации одного из мономеров с использованием инициирующих систем, позволяющих получать полимер, содержащий перекисные группы («активный» форполимер), и, далее, полимеризации второго мономера, инициированной полученным форполимером. Наиболее удобными для получения «активных» форполимеров инициирующими системами оказались полифункциональные перекисные соединения различного строения [1–4]. Как показано в [1], выход блок-сополимера зависит от содержания «неактивного» полимера в форполимере, весовая доля которого может быть определена из соотношения

$$\delta = (1 - \alpha)^p / (p - \chi), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – средняя доля неразложившихся перекисных групп полифункционального инициатора за время полимеризации;  $p$  – число перекисных групп в инициаторе;  $\chi$  – среднее число сохранившихся перекисных групп в макромолекуле форполимера. Легко видеть, что эффективность блок-сополимеризации легко можно регулировать изменением  $p$ -функциональности применяемого инициатора. Так, если в случае использования диперекисных соединений ( $p=2$ ) весовая доля «неактивного» полимера достигает 25%, то для олигоперекиси с  $p=10$  она уже менее 1%. В этом заключается существенное преимущество предложенных Цветковым [1] олигоперекисных соединений для получения блок-сополимеров. Однако указанные инициаторы вследствие равнозначности перекисных групп в молекуле перекиси имеют недостатки. Значения  $\alpha$  и  $\chi$  пропорциональны времени проведения полимеризации, что не всегда позволяет достичь высоких глубин превращения с сохранением необходимых  $\alpha$  и  $\chi$ . Кроме того, перекисные группы входят в макромолекулы полимера в виде блоков, что также снижает эффективность блок-сополимеризации. Этим объясняется тот экспериментальный факт, что даже в случае достаточно большой функциональности инициатора ( $p=10-20$ ) примесь гомополимеров в блок-сополимере значительна [1, 2]. Улучшить выход блок-сополимеров можно, используя в качестве инициаторов форполимеризации полифункциональные инициаторы с неодинаковыми по термоустойчивости перекисными группами [3–5]. Различная термоустойчивость перекисных групп дает возможность при определенных температурах практически независимо от времени полимеризации сохранять высокие значения  $\alpha$  и соответственно  $\chi$  в форполимере. До настоящего времени из соединений такого типа для получения блок-сополимеров рассмотрены только ди- и триперекисные соединения [3, 4].

Цель настоящего исследования – рассмотреть возможности недавно полученных [5, 6] олигоперекисей с чередующимися неодинаковыми по

термоустойчивости перекисными группами общего строения



где  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $n=4-8$ ;  $m=1-7$ ;  $p=8-20$ , в синтезе блок-сополимеров. Структура такого типа инициаторов позволяет в определенном температурном режиме, не ограничиваясь времененным режимом, получать форполимер с сохранением до 50% перекисных групп, входящих в макромолекулы изолированно. Последнее обстоятельство открывает воз-

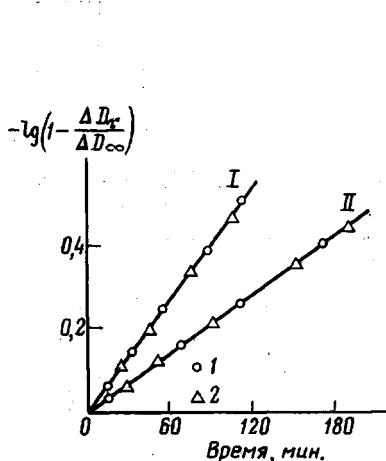


Рис. 1

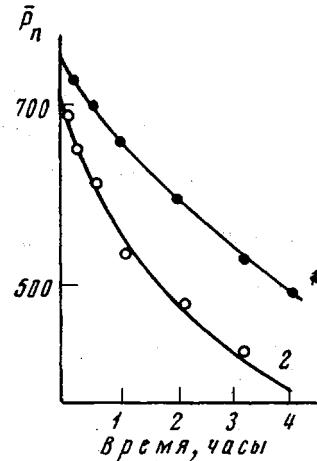


Рис. 2

Рис. 1. Полулогарифмические аноморфозы кривых разложения перекисных групп в «активном» ПС, полученном в присутствии ОП при 80° (I) и 75° (II) для ПС-2 (1) и ПС-4 (2);  $\Delta D_t$  — изменение оптической плотности раствора ингибитора (иода) в процессе разложения перекиси за время  $t$ ;  $\Delta D_\infty$  — то же при полном разложении перекиси

Рис. 2. Изменение степени полимеризации «активного» ПС при термическом разложении в растворе хлорбензола в присутствии иода при 70° (1) и 80° (2)

можность получения блок-сополимеров с многократно чередующимися блоками обоих мономеров типа —А—Б—А—Б. Для проверки этих представлений нами изучена возможность получения блок-сополимеров по двухстадийной схеме при радикальной полимеризации, инициированной

Таблица 1  
Условия получения и свойства «активных» полимеров  
(60°, инициатор — ОП)

Мономер	Шифр образца	Концентрация инициатора, моль/л	Продолжительность полимеризации, мин.	Степень полимеризации	Число групп О—О на макромолекулу по данным	
					Иодометрия	ИК-спектроскопия
Стирол	ПС-1	0,075	60	292	8,2	8,0
	ПС-2	0,075		390	6,1	5,9
	ПС-2	0,100		207	8,3	7,8
	ПС-4	0,125		180	9,9	10,2
Дивинил	Б-1	0,125	120	132	6,5	—
MMA	M-1 *	0,075	30	—	8,5	—

\* Температура полимеризации 65°.

олиго(азелаоилдиперокси- $\alpha$ -бром-азелаоил)перекисью (ОП), где  $n=7$ ,  $m=6$ ,  $p=18$ ,  $R=\text{Br}$ . Получение, свойства и кинетические параметры ступенчатого термического разложения ОП приведены в [7].

«Активные» полимеры получали блочной полимеризацией соответствующих мономеров при  $60^\circ$  и концентрации инициатора (ОП) 0,075, 0,100 и 0,125 осново-моль/л. Сравнительно высокие концентрации инициатора взяты потому, что применение метода иодометрии и ИК-спектроскопии для количественного определения перекисных групп в полимерах возможно в образцах с относительно высоким процентным содержанием активного кислорода. Для тщательной очистки полученных образцов «активного» полимера от неразложившейся перекиси проводили трехкратное переосаждение полимера этиловым спиртом из бензольных растворов.

Как видно из табл. 1, в результате первой стадии полимеризации получаются полимеры, содержащие разное число перекисных групп на макромолекулу. Число перекисных групп в «активном» полимере можно регулировать изменением концентрационного и временного режимов полимеризации.

Распад перекисных групп, вошедших в полимер, изучали методом ингибиторов при  $75$  и  $80^\circ$ . Прямолинейный характер полулогарифмических аноморфоз, полученных при разложении «активного» полимера с различным числом связей О—О при разных температурах (рис. 1), является доказательством протекания реакции по уравнению первого порядка. Константы скорости термического разложения перекисных связей «активных» полистиролов (ПС) равны константам разложения соответствующих перекисных связей в молекуле ОП [7]. Поэтому при выборе оптимальных условий получения высокомолекулярных «активных» полимеров и блок-сополимеров можно пользоваться кинетическими данными разложения олигоперекисей (табл. 2).

Хорошее совпадение значений выхода радикалов в объем  $\beta$ , определенного методом ингибирования, и эффективности инициирования стабильных связей О—О ОП, найденного из данных полимеризации [7], показывает, что все вышедшие из клетки радикалы начинают рост полимерных цепей.

Таким образом, данные ОП легко могут быть использованы в качестве инициаторов блок-сополимеризации при ступенчатом повышении температурного режима полимеризации. При низких температурах полимеризация приводит к образованию полимера с перекисными группами. При более высоких температурах эти перекисные группы разлагаются с образованием макрорадикалов, что обеспечивает получение блок-сополимеров.

В этой связи существенным являлось определение местонахождения перекисных связей в «активном» полимере. Было найдено, что термическое разложение «активного» ПС в хлорбензоле в присутствии акцептора свободных радикалов приводит к резкому уменьшению степени полимеризации  $P$  исходной макромолекулы (рис. 2). Резкое снижение длины цепи макромолекул по ходу разложения перекисных групп в присутствии ингибитора указывает на то, что перекисные группы изолированно расположены внутри основной цепи ПС. Этот результат имеет немаловажное значение, поскольку при таком расположении перекисных связей в «активном» ПС следует ожидать относительно невысокого содержания примесей гомополимеров при получении на его основе блок-сополимеров.

Таблица 2

Кинетические параметры термического разложения перекисных группировок активных полимеров

Перекисные группы в	$T, {}^\circ\text{C}$	$k_{\text{разл}} \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$	$\beta$
ПММА	75	9,04	0,40
ПС	75	9,00	0,42
	80	17,20	—

Полученные «активные» полимеры без очистки использовали во второй стадии блок-сополимеризации. Приведенные на рис. 3 и в табл. 2 данные показывают, что «активные» полимеры, применяемые в качестве инициаторов блок-сополимеризации, обладают обычными свойствами перекисных инициаторов. При увеличении концентрации «активных» полимеров и повышении температуры увеличиваются скорости полимеризационного процесса и закономерно уменьшаются характеристические вязкости образующихся продуктов. При одинаковых весовых соотношениях «активный» полимер : мономер скорость процесса зависит и от мо-

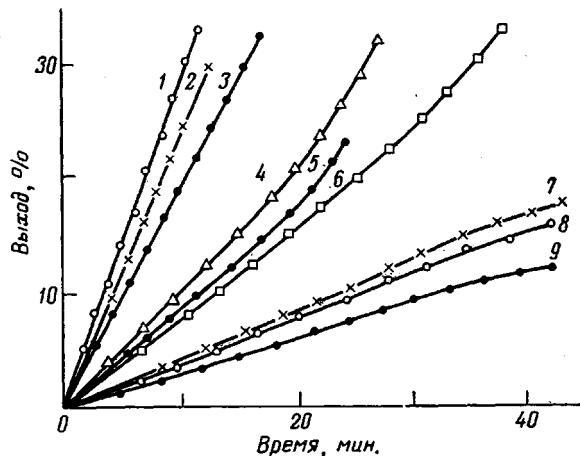


Рис. 3. Кинетические кривые накопления блок-сополимеров CM-3 (1-3); CM-2 (4-6) и BC-1 (7-9) при 80 (1-3; 7-9); 75° (4-6) и соотношениях «активный» полимер : мономер = 1 : 1 (1, 7); 1 : 3 (2, 5, 8); 1 : 5 (3, 6, 9) и 1 : 2 (4)

лекулярного веса «активного» полимера, так как в этом случае изменяется его мольная концентрация. Характеристические вязкости продуктов зависят от типа вступающих в реакцию блок-сополимеризации компонентов.

Таким образом, скорость блок-сополимеризации и молекулярные веса образующихся полимеров легко можно регулировать, изменения исходное соотношение полимерно-мономерной смеси, концентрацию инициатора на первой стадии и температуру на обеих стадиях процесса.

Важной характеристикой процесса блок-сополимеризации является практически полное отсутствие примесей гомополимеров (табл. 3). Это подтверждается данными комбинированного метода селективного растворения и дробного осаждения и количественным анализом ИК-спектров. При анализе образцов поли(стирол-блок-ММА) гомо-ПС экстрагировали кипящим циклогексаном, а гомо-ПММА — ацетонитрилом [8]. Проводили также комбинацию методов экстракции и осаждения [9]. После экстракции гомо-ПС (или гомо-ПММА) смесь блок-сополимера и гомо-ПММА (или гомо-ПС) растворяли в ТГФ и высаживали петролейным эфиром (т. кип. 60–80°). Гомо-ПС из поли(дивинил-блок-стирола) экстрагировали кипящим ацетоном, а гомополидивинил — петролейным эфиром. Количество включенного ПС в поли(дивинил-блок-стиролах) (после селективного растворения) и поли(стирол-блок-ММА) (после селективного растворения) определяли по изменению интенсивности полосы  $699 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре, характерной для фенильной группы. Количество включенного ПММА в поли(стирол-блок-ММА) (после селективного растворения) определяли по изменению интенсивности полосы  $\nu_{C=O} (1730 \text{ см}^{-1})$  в 5%-ных растворах полимеров в диоксане в кюветах постоянной толщины.

Таблица 3

## Параметры блок-сополимеризации и характеристики блок-сополимеров

Шифр блок-сополимеров	Инициатор	$[\eta]$ «активного» полимера, дл./г	Второй мономер	T, °C	Весовое соотношение «активный» полимер : мономер	Начальная скорость блок-сополимеризации, %/мин	$[\eta]$ , количественная, дл./г	Состав продукта реакции, %			
								свободный			
								ПС	ПММА	поливинил	
СМ-1	ПС-1	0,288	ММА	75	1 : 2	1,62	0,75	7,0	4,0	—	89
					1 : 3	1,42	1,10	7,5	6,5	—	86
					1 : 4	1,25	1,49	—	—	—	—
					1 : 5	1,16	1,74	—	—	—	—
					1 : 6	1,08	2,30	—	—	—	—
					1 : 7	0,92	2,68	9,5	7,5	—	83
СМ-2	ПС-2	0,356		75	1 : 2	1,00	1,22	3,0	3,0	—	94
					1 : 3	0,90	1,70	2,5	2,5	—	95
					1 : 5	0,83	2,00	0,5	2,5	—	97
СМ-3	ПС-3	0,224		80	1 : 1	3,00	0,49	—	—	—	—
					1 : 3	2,50	0,82	—	—	—	—
					1 : 5	1,83	1,16	1,0	1,0	—	98
СМ-4	ПС-4	0,200		80	1 : 1	3,01	0,55	—	—	—	—
					1 : 3	2,51	0,90	—	—	—	—
					1 : 7	1,34	2,04	1,0	1,0	—	98
БС-1	Б-1	0,270	Стирол	80	1 : 1	0,37	—	3,0	—	2,0	95
					1 : 3	0,33	—	2,0	—	1,0	97
					1 : 5	0,26	—	3,0	—	—	97
МС-1	М-1	0,124		85	1 : 1	0,43	0,58	—	—	—	—
					1 : 3	0,25	1,00	—	—	—	—
					1 : 5	0,16	1,80	—	—	—	—

В результате проведенного исследования установлено, что выход блок-сополимеров при получении поли(стирол-блок-ММА) и поли(дивинил-блок-стиролов) колеблется в пределах 83–98 и 91–93% соответственно. Такой высокий выход блок-сополимеров согласуется с высказанными теоретическими предпосылками и позволяет утверждать, что ОП с различающимися по термоустойчивости перекисными группами являются эффективными инициаторами для получения полимеров с перекисными группами и блок-сополимеров.

В результате изучения дробного осаждения выделенных образцов поли(стирол-блок-ММА) были выбраны оптимальные условия осаждения и получены кривые осаждения блок-сополимеров (рис. 4). Кривые осаждения блок-сополимеров лежат между кривыми осаждения ПС и ПММА соответствующего молекулярного веса, о чем свидетельствуют значения пределов осаждения:  $\gamma_{\text{ПС}} = 2,7 - 3,2$ ;  $\gamma_{\text{ПММА}} = 0,33 - 0,53$ ;  $\gamma_{\text{СМ-1}} = 1,6 - 2,0$ ;  $\gamma_{\text{СМ-2}} = 1,4 - 1,7$  ( $\gamma$  — отношение объема осадителя к объему растворителя).

Если при использовании диперекисей в каждую макромолекулу «активного» полимера можно вводить в среднем лишь по одной концевой перекисной связи и получать блок-сополимеры типа А–Б, а в присутствии триперекисей [4] (две концевые перекисные связи) — типа Б–А–Б, то в нашем случае при внутреннем расположении в «активном» полимере достаточно большого числа перекисных групп возможно, очевидно, получение наиболее оптимальной структуры блок-сополимера (с многократным чередованием мономерных блоков) типа —Б–А–Б–А–Б–А–. Естественно, что такая структура блок-сополимера вероятна только при использовании на второй стадии синтеза таких мономеров, обрыв цепей которых идет исключительно по механизму рекомбинации. В общем случае будут образовываться блок-сополимеры преиму-

щественно типов: А–Б, Б–А–Б, –Б–А–Б–А–Б–А. Однако простой расчет показывает, что при наличии в молекуле «активного» полимера уже пяти внутренних перекисных групп доля структуры А–Б не превышает 1,5 %.

В результате синтеза могли образоваться весьма неоднородные по молекулярному весу (молекулярная неоднородность) и по составу (композиционная неоднородность) блок-сополимеры. Поскольку блок-сополимеры одинакового среднего состава, но разной степени дисперсности по составу могут существенно различаться по физико-механическим свойствам, необходимо количественно оценить величину композиционной

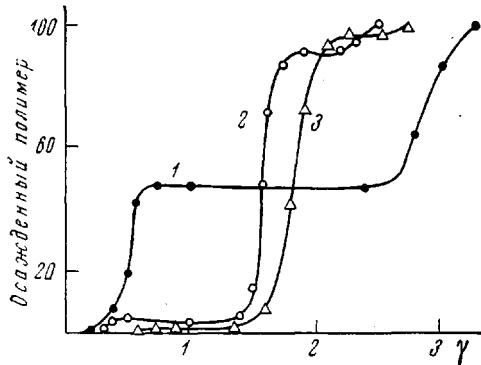


Рис. 4

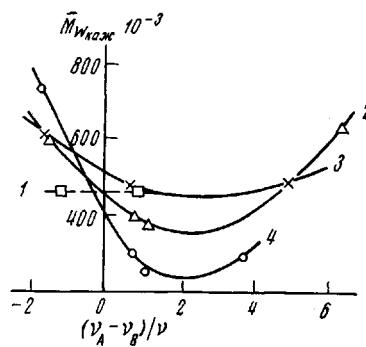


Рис. 5

Рис. 4. Кривые дробного осаждения искусственной смеси ПС-ПММА (1) и блок-сополимеров СМ-2 (2) и СМ-1 (3). Растворитель – ТГФ, осадитель – петролейный эфир

Рис. 5. Зависимость  $\bar{M}_w\text{ каж}$  от  $(\nu_A - \nu_B)/\nu$  для образцов сополимеров. Цифры у кривых – номера образцов в табл. 5

неоднородности полученных образцов и выяснить возможность управления неоднородностью по составу путем изменения условий синтеза блок-сополимеров.

Нами были исследованы молекулярно-весовые характеристики и композиционная неоднородность нескольких образцов поли(стирол-блок-ММА), полученных как на различном по времени полимеризации «активном» ПС, так и при различном содержании последнего при блок-сополимеризации. Исследование проводили методами светорассеяния (лабораторный визуальный нефелометр, созданный на основе фотометра ФМ), рефрактометрии (ИРФ-23) и осмометрии (осмометр типа Фуосса – Мида с мембранными «ультрацеллафильтр файнст»). Оптические измерения проводили при  $\lambda=546$  нм. В качестве стандартной рассеивающей жидкости использовали бензол. Для определения «кажущегося»  $\bar{M}_w\text{ каж}$  использовали следующие растворители: МЭК, хлороформ, толуол, бромоформ. Значения показателя преломления  $n_e^{22}$  выбранных растворителей и инкремента показателя преломления стирольной  $\nu_A$  и метилметакрилатной  $\nu_B$  составляющих блок-сополимера (т. е. соответствующих гомополимеров) приведены в табл. 4.  $\bar{M}_n$  определяли по данным осмометрии в МЭК при 25°. В табл. 5 приведены значения  $\nu$  и  $\bar{M}_w\text{ каж}$  исследуемых образцов блок-сополимеров.

Расчет «истинного»  $\bar{M}_w$  блок-сополимера и его составляющих  $\bar{M}_w^{(A)}$  и  $\bar{M}_w^{(B)}$ , а также оценку параметром композиционной неоднородности  $P$  и  $Q$  блок-сополимера проводили с помощью следующих уравнений [10]:

$$\bar{M}_w\text{ каж} = \bar{M}_w \frac{\nu_A \nu_B}{\nu^2} + \frac{\nu_A (\nu_A - \nu_B)}{\nu^2} x \bar{M}_w^{(A)} + \frac{\nu_B (\nu_B - \nu_A)}{\nu^2} (1-x) \bar{M}_w^{(B)} \quad (2)$$

$$\bar{M}_w \text{ макс} = \bar{M}_w + 2P \frac{v_A - v_B}{v} + Q \frac{(v_A - v_B)^2}{v^2} \quad (3)$$

$$P = \sum_{ij} \gamma_i M_{ij} (x_i - x) = \frac{1}{2} [ (1-x) (\bar{M}_w - \bar{M}_w^{(B)}) - x (\bar{M}_w - \bar{M}_w^{(A)}) ] \quad (4)$$

$$Q = \sum_{ij} \gamma_i M_{ij} (x_i - x)^2 = x (1-x) (\bar{M}_w^{(A)} + \bar{M}_w^{(B)} - \bar{M}_w) \quad (5)$$

$$P_{\max} = x (1-x) (\bar{M}_w^{(A)} - \bar{M}_w^{(B)}) \quad (6)$$

$$Q_{\max} = x (1-x) [ (1-x) \bar{M}_w^{(A)} + x \bar{M}_w^{(B)} ], \quad (7)$$

где  $x$  — средневесовое содержание А в блок-сополимере, определяемое по данным рефрактометрии

$$v = x v_A + (1-x) v_B \quad (8)$$

$\gamma_i$  — весовая доля молекул с молекулярным весом  $M_{ij}$  и  $x_i$ -композицией;  $P_{\max}$  и  $Q_{\max}$  соответствуют случаю максимальной композиционной неоднородности для данного блок-сополимера, т. е. смеси гомополимеров с теми же значениями  $\bar{M}_w^{(A)}$  и  $\bar{M}_w^{(B)}$ .

Таблица 4

Инкременты показателя преломления соответствующих гомополимеров в выбранных растворителях

Растворитель	$n_e^{22}$	$v_A$	$v_B$
		$\text{мл/г}$	$\text{мл/г}$
МЭК	1,3795	0,221	0,115
Хлороформ	1,4460	0,151	0,063
Толуол	1,4995	0,108	-0,003
Бромоформ	1,6010	0,013	-0,087

Таблица 5

Результаты определения молекулярных весов блок-сополимеров методом светорассеяния в различных растворителях

Образец, №	Блок-сополимер	Весовое соотношение ПС : ММА в синтезе блок-сополимера	МЭК		Хлороформ		Толуол		Бромоформ	
			$v, \text{мл/г}$	$\bar{M}_w \text{ макс}, \cdot 10^{-3}$	$v, \text{мл/г}$	$\bar{M}_w \text{ макс}, \cdot 10^{-3}$	$v, \text{мл/г}$	$\bar{M}_w \text{ макс}, \cdot 10^{-3}$	$v, \text{мл/г}$	$\bar{M}_w \text{ макс}, \cdot 10^{-3}$
1	СМ-1	1 : 7	0,115	470	—	—	—	—	-0,086	460
2		1 : 3	0,133	396	0,079	370	0,017	620	-0,068	598
3	СМ-2	1 : 3	0,140	480	—	—	0,022	475	-0,065	615
4		1 : 2	0,146	305	0,087	240	0,029	285	-0,057	740

Среднечисленные  $M_n^{(A)}$  и  $M_n^{(B)}$  определены по уравнениям

$$M_n^{(A)} = x M_n \quad (9)$$

$$M_n^{(B)} = (1-x) M_n \quad (10)$$

Следует отметить, что усреднение в уравнениях (9) и (10) проводится по всем макромолекулам образца, поэтому присутствие в нем гомополимера А приводит к заниженному значению  $\bar{M}_n^{(B)}$ , а гомополимера В – к заниженному значению  $\bar{M}_n^{(A)}$  (табл. 6).

Из уравнения (3) следует, что для однородного по составу блок-сополимера ( $P=0, Q=0$ )  $\bar{M}_w$  как не зависит от  $v$ , т. е. от используемого растворителя, и равен «истинному»  $\bar{M}_w$ , а зависимость  $\bar{M}_w$  как от  $(v_A-v_B)/v$

Таблица 6

Результаты определения молекулярного веса и композиционной неоднородности исследуемых образцов

Образец, №	$x$ , вес. %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_w^{(A)} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w^{(A)}}{\bar{M}_n^{(A)}} \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w^{(B)} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w^{(B)}}{\bar{M}_n^{(B)}} \cdot 10^{-3}$	$P \cdot 10^{-3}$	$Q \cdot 10^{-3}$	$\frac{P}{Q_{\max}}$	$\frac{Q}{Q_{\max}}$
1	3	465	160	2,9	10	—	465	160	2,9	≈0	≈0	≈0
2	18	450	—	—	112	—	490	—	—47,2	22,4	0,84	0,80
3	23	520	190	2,7	110	44	2,5	473	146	3,2	—29,1	11,2
4	29	410	240	1,7	93	70	1,3	520	170	3,0	—85,1	41,7

имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс. Для композиционного неоднородного блок-сополимера зависимость представляет собой параболу.

Как видно из рис. 5 и табл. 6, однородным по составу оказался лишь образец 1, полученный при соотношении «активный» ПС:ММА=1:7. Малое содержание стирольной составляющей затрудняет получение точных количественных данных относительно состава этого блок-сополимера применяемыми методами, но позволяет сделать вывод об отсутствии изменения состава с молекулярным весом. Остальные исследованные образцы обнаруживают различную композиционную неоднородность. Для них характерно  $P < 0$ , что выражается в сдвиге параболических кривых вправо от оси ординат и свидетельствует о том, что с ростом молекулярного веса молекулы блок-сополимера обогащаются звеньями ММА.

Композиционная неоднородность образца 4 очень велика и заставляет усомниться в том, что этот образец не представляет собой смесь гомополимеров. Для проверки обратимся к значениям  $\bar{M}_n$ . В случае смеси гомополимеров справедливо

$$M_n^{\text{смесь}} = 1/[x/\bar{M}_n^A + (1-x)/\bar{M}_n^B] \quad (11)$$

Приведенные ранее значения  $\bar{M}_n^A$  и  $\bar{M}_n^B$  найдены в предположении об отсутствии гомополимеров в продукте блок-сополимеризации и не могут быть поэтому использованы в уравнении (11). Но мы можем оценить максимальное значение  $(M_n^{\text{смесь}})_{\max}$ , соответствующее смеси монодисперсных гомополимеров, т. е. при  $\bar{M}_n^A = \bar{M}_w^A$  и  $\bar{M}_n^B = \bar{M}_w^B$ . Для образца 4 получаем  $(M_n^{\text{смесь}})_{\max} = 223 \cdot 10^3$ , что в пределах погрешности эксперимента совпадает с  $\bar{M}_n = 240 \cdot 10^3$ . Однако в действительности следует ожидать некоторой полидисперсности компонентов А и В по молекулярному весу, т. е.  $\bar{M}_n^A < \bar{M}_w^A$  и  $\bar{M}_n^B < \bar{M}_w^B$ . Тогда  $M_n^{\text{смесь}} \neq \bar{M}_n$ , и, следова-

тельно, исследуемый образец не является смесью гомополимеров. Большая композиционная неоднородность этого блок-сополимера связана с сильной зависимостью состава его макромолекул от молекулярного веса. Об этом свидетельствует и малая полидисперсность стирольной составляющей макромолекул ( $\bar{M}_w^A/\bar{M}_n^A=1,3$ ), т. е. суммарный вес ПС-блоков в молекуле блок-сополимера мало зависит от молекулярного веса последней. У образца 3, композиционная неоднородность которого гораздо меньше, большее значение  $\bar{M}_w^A/\bar{M}_n^A$  связано с более пропорциональным распределением полистирольных звеньев в молекулах блок-сополимера различного молекулярного веса. Подтверждением этому служит то, что величины  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w^A/\bar{M}_n^A$  и  $\bar{M}_w^B/\bar{M}_n^B$  близки.

Рассмотрение влияния условий блок-сополимеризации на структуру полимера показывает, что неоднородность поли(стирол-блок-ММА) по составу увеличивается с увеличением доли «активного» ПС при блок-сополимеризации, а при одном и том же содержании «активного» ПС — с уменьшением его молекулярного веса. Изменение условий блок-сополимеризации мало влияет на  $\bar{M}_w$  блок-сополимера,  $\bar{M}_w^B$  и полидисперсность  $\bar{M}_w^B/\bar{M}_n^B$ . В то же время  $\bar{M}_n^A$  уменьшается с уменьшением содержания «активного» ПС, а полидисперсность  $\bar{M}_w^A/\bar{M}_n^A$  уменьшается с ростом композиционной неоднородности блок-сополимера. Можно предположить, что большая композиционная неоднородность блок-сополимера, полученного при большой доле «активного» ПС и уменьшении его молекулярного веса, связана с тем, что образующиеся полистирольные макрорадикалы велики и имеют малый коэффициент диффузии, из-за чего, возникнув, они не расходятся далеко друг от друга, и вероятность их встречи и взаимодействия с радикалом, содержащим малое число мономерных звеньев ММА, велика. Это приводит к образованию молекул блок-сополимера, обогащенного звеньями ПС. После некоторого исчерпания радикалов ПС начинает преобладать рост участков ПММА, что приводит к образованию более высокомолекулярных молекул блок-сополимера, обогащенного ММА-звеньями.

В заключение следует отметить, что, меняя условия блок-сополимеризации как на первой, так и на второй стадиях синтеза, можно получать блок-сополимеры с различной степенью композиционной неоднородности, что позволяет синтезировать различные оптимальные структуры блок-сополимеров в зависимости от целей их применения.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
21 VIII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Химия и химич. технол., 11, 936, 1968; Высоко-молек. соед., 7, 169, 1965.
2. G. Smets, L. Convent, Y. Borghé, Makromolek. Chem., 23, 162, 1957.
3. С. С. Иванчев, А. И. Юрченко, В. И. Галибей, А. И. Присяжнюк, Ю. Н. Анисимов, Авт. свид. 218431, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 17.
4. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Т. А. Толпыгина, Авт. свид. 278116, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 25.
5. С. С. Иванчев, Ю. Л. Жеребин, В. И. Кузнецов, Ю. И. Деркач, Авт. свид. 359251, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 35.
6. Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Ж. органич. химии, 7, 1660, 1971.
7. Ю. Л. Жеребин, Диссертация, 1972.
8. T. Otsu, J. Polymer Sci., 26, 236, 1957.
9. Р. Цереза, Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 304.
10. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend., 246, 3167, 1958; Canad. J. Chem., 36, 1616, 1958.