

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1975

УДК 541.64 : 547.538.141

ПОЛУЧЕНИЕ ДИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ ПО СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ И ИХ ОМЫЛЕНИЕ

*Т. Д. Рудковская, И. Н. Никонова, И. А. Бараповская,
В. А. Белов, Т. А. Соколова*

По свободно-радикальному механизму в присутствии триперекиси получены блок-сополимеры стирола и винилацетата (ВА) различного состава. Омылением последних получены блок-сополимеры стирола и винилового спирта (ВС). Наличие блок-сополимеров доказано увеличением $[\eta]$, ИК-спектрами и сопоставлением турбидиметрических кривых для блок-сополимера стирол – ВА и смеси ПС и ПВА.

Известно, что блок-сополимеры могут быть получены полимеризацией мономеров в присутствии инициаторов свободно-радикального типа, например перекиси О,О'-карботрет-бутилперсукицинила (триперекись) [1, 2].

Для получения дифильных блок-сополимеров методом радикальной полимеризации мы также использовали триперекись. На первой стадии стирол полимеризовали в присутствии триперекиси при 75°. Далее на полученном таким путем полимерном инициаторе – активном полистироле (ПС), каждая молекула которого содержала две конечные перэфирные группы (при небольшой конверсии), полимеризовали винилацетат (ВА) при 100°. Весовое соотношение активного ПС и ВА составляло 1 : 1 (образцы I и III) и 1 : 4 (образцы II и IV). Методом селективного растворения из полученной полимерной смеси выделяли блок-сополимер, предполагаемое строение которого ПВА – ПС – ПВА. О наличии блок-сополимеров судили по увеличению $[\eta]$ по сравнению с исходным активным ПС, ИК-спектрам и кривым турбидиметрического титрования.

Результаты турбидиметрического титрования образца исследуемого полимера представлены в виде кривых зависимости оптической плотности среды τ от объемной доли добавленного осадителя γ . При исследовании продуктов сополимеризации присутствие гибридного продукта наглядно следует из турбидиметрических кривых при сопоставлении их с турбидиметрическими кривыми для соответствующих гомополимеров или их смеси. Подобной методикой для обнаружения гибридных полимеров в растворах и их качественной характеристики пользуется ряд авторов [3–5]. Основные требования к подбору систем растворитель – осадитель, оптимальных концентраций и оптимальной скорости подачи осадителя при исследовании сополимеров описаны в [6].

Турбидиметрические кривые получали с использованием фотоэлектрического калориметра ФЭК-56, осадитель подавали в термостатируемую ювету с помощью микронасоса МА-62 со скоростью 0,5 мл/мин.

Выделенные блок-сополимеры стирол – ВА омыляли в щелочной среде при комнатной температуре. Полученные блок-сополимеры стирола с виниловым спиртом (ВС) характеризовали по $[\eta]$, ИК-спектрам и данным

элементного анализа (табл. 1). Следует отметить, что наши данные о получении блок-сополимеров стирол — ВА не согласуются с выводами Вудварда и Сметса [7]. При использовании в качестве инициатора полипрекиси фталоида им не удалось получить блок-сополимер стирол — ВА, а также стирол — винилпирролидон (ВП) на активном ПС. Авторы [7] объясняют это актами передачи цепи с образованием бензильных радикалов, которые не способны инициировать полимеризацию ВА и ВП.

Получение активного ПС. 60%-ный раствор стирола в бензоле нагревали в запаянной ампуле под аргоном с 3% триперекиси (т. пл. 54–55°)* в течение 24 час. при 75°. Полученный полимер трижды переосаждали из раствора бензола в этанол. Содержание активного кислорода в ПС (0,13–0,16%) определяли иодометрически [8]; $[\eta]$ в растворе бензола составляла 0,31–0,35.

Получение блок-сополимеров стирол — ВА и их турбидиметрическое титрование. К активному ПС в бензоле добавляли ВА (образцы I—VI), ампулы заполняли аргоном и в течение 24 час. выдерживали при 100°, полимер осаждали из раствора бензола этанолом. Примесь гомополимера стирола удаляли обработкой сухого полимера эфиром.

Оставшийся полимер (в основном блок-сополимер) снова переосаждали из бензола в этанол. В ИК-спектре этого полимера имелись полосы поглощения, характерные как для сложных эфиров ($1740, 1240 \text{ см}^{-1}$), так и для ароматического кольца (3030, 1600, 1495, 1450, 750 cm^{-1}) [9].

Образцы блок-сополимеров III и IV исследовали методом турбидиметрического титрования в системах метилэтилкетон (МЭК) — *n*-гексан и МЭК — метанол.

Из рис. 1 видно, что первым из раствора в системе МЭК — *n*-гексан осаждается ПВА. Порог осаждения $\gamma_{\text{по}}^{**}=0,34$, максимум достигается при $\gamma_{\text{макс}}=0,45$; затем осаждается ПС; $\gamma_{\text{по}}=0,55$; $\gamma_{\text{макс}}=0,65$.

На рис. 2, *a* приведена кривая титрования образца III в системе МЭК — *n*-гексан. Сопоставляя значения $\gamma_{\text{по}}=0,43$ и $\gamma_{\text{макс}}=0,56$ образца III с соответствующими значениями для гомополимеров (рис. 1), приходим к выводу, что гомополимер ПВА или обогащенные им фракции практически отсутствуют. Положение максимума, промежуточное между максимумами

Таблица 1

Характеристика блок-сополимеров стирол — ВА и стирол — ВС
(Полимеризация при 100°, 24 часа; омыление — 12 час. при 20°; $[\text{КОН}] = 15\%$)

Образец	Блок-сополимер стирол — ВА					Блок-сополимер после гидролиза		
	весовое соотношение ПС * и ВА	конверсия, %	$[\eta]$, в бензоле, д.л./г	содержание кислорода, %	соотношение стирол : ВА	содержание кислорода, %	стирол : ВС	$[\eta]$ блок-сополимера стирол — ВС в ДМФА, д.л./г
I	1 : 1	61,6	0,90	15	1 : 0,8	6,6	1 : 0,53	0,22
II	1 : 4	25,2	0,88	18	1 : 1,1	12,97	1 : 1,3	0,33

* $[\eta]$ в бензоле активного ПС = 0,31 д.л./г.

кривых гомополимеров, свидетельствует о наличии в образце III гибридного продукта, а медленно нисходящая ветвь кривой — о возможном наличии гомополимера стирола или сильно обогащенных ПС фракций.

Для проверки на содержание ПС раствор образца III титровали из раствора МЭК метанолом, который вообще не осаждает ПВА, а для ПС является жестким осадителем ($\gamma_{\text{по}}=0,2$) (рис. 2, *b*). Характер этой кривой ($\gamma_{\text{по}}=0,2$) подтверждает наличие в образце III ПС или обогащенных им фракций.

* Триперекись синтезирована под руководством С. С. Иванчева.

** $\gamma_{\text{по}}$ — объемная доля осадителя при появлении первого неисчезающего помутнения.

Образец IV обрабатывали следующим образом: полимер осаждали из его раствора в бензоле серным эфиром, освобождаясь таким образом от гомополимера стирола. Сухой полимер обрабатывали этанолом, чтобы отделить гомополимер ВА. Однако полностью отделить ПВА не удается, так как весь полимер набухает в этаноле и отделить его от полимера не представляется возможным.

Образец IV (получен в результате отделения этанола и высушивания) по данным элементного анализа и турбидиметрического титрования обогащен значительным количеством ПВА. Характеристики образца IV приведены в табл. 2.

На рис. 2, *a* представлена кривая титрования образца IV: $\gamma_{\text{но}} = -0,35$, $\gamma_{\text{макс}} = 0,48$. Сопоставление этих значений с соответствующими значениями для гомополимеров (рис. 1) приводит к выводу о том, что образец весьма обогащен гомополимером ВА или фракциями, близкими к нему по составу, и практически не содержит чистого ПС или обогащенных им фракций. Отсутствие ПС в образце IV подтверждается при титровании метанолом, добавление которого к раствору блок-сополимера в МЭК не приводит к высаживанию полимера. По несколько сдвинутому по отношению к ПВА порогу осаждения и максимуму можно предположить наличие в образце некоторого количества гибридного продукта.

Для отделения гомополимера ВА образец IVA несколько раз обрабатывали ацетонитрилом при перемешивании и слабом нагревании. После от-

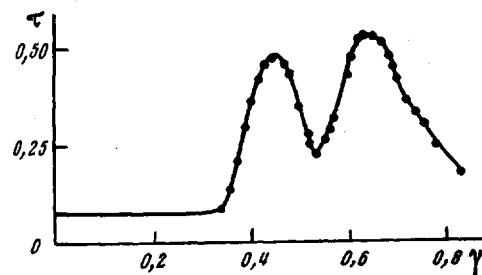


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования смеси ПВА и ПС в системе МЭК – *n*-гексан

Таблица 2

Характеристика блок-сополимеров стирол – ВА
(Полимеризация при 100°, 18 час.)

Образец	Весовое соотношение ПС * : ВА	Конверсия, %	Блок-сополимер			γ	
			[η] в бензоле, дЛ/г	соотношение стирол – ВА			
				по рефрактометрии	по содержанию кислорода		
III	1 : 1	53	0,7	1 : 0,4	1 : 0,57	0,185	
IVA	1 : 4	30	0,85	1 : 4,1	1 : 6	0,104	
IVB	1 : 4	—	0,79	1 : 1,6	1 : 2	0,135	

* [η] в бензоле активного ПС = 0,35 дЛ/г; γ_{ПС} = 0,227; γ_{ПВА} = 0,074.

деления и высушивания полимер IVB характеризовали по данным элементного анализа, $[\eta]$, турбидиметрического титрования (табл. 2).

Уменьшение количества гомополимера ВА после обработки ацетонитрилом позволяет теперь заметить, что пик на турбидиметрической кривой (рис. 2, *a*) состоит из двух частей. Для первой $\gamma_{\text{но}} = 0,37$ и $\gamma_{\text{макс}} = 0,46$ – это, по-видимому, соответствует, так же как и в образце IVA, чистому ПВА или сильно обогащенной им фракции. Вторая часть ($\gamma_{\text{но}} = 0,42$ и $\gamma_{\text{макс}} = 0,52$) лежит в области, промежуточной по отношению к области высаживания гомополимеров, и свидетельствует о наличии в образце гибридного продукта. Отсутствие сигнала в области $\gamma > 0,60$ указывает на практическое отсутствие гомополимера стирола или сильно обогащенных им фракций.

Таким образом, из анализа и сопоставления кривых турбидиметрического титрования образцов сополимеров III, IVA, IVB и смеси соответствующих гомополимеров в системах МЭК — *n*-гексан и МЭК — метанол следует вывод о наличии в исследованных образцах гибридного продукта. Кроме того, присутствие примеси гомополимера ВА или сильно обогащенной им фракции наблюдается в том образце, где в полимеризуемой смеси

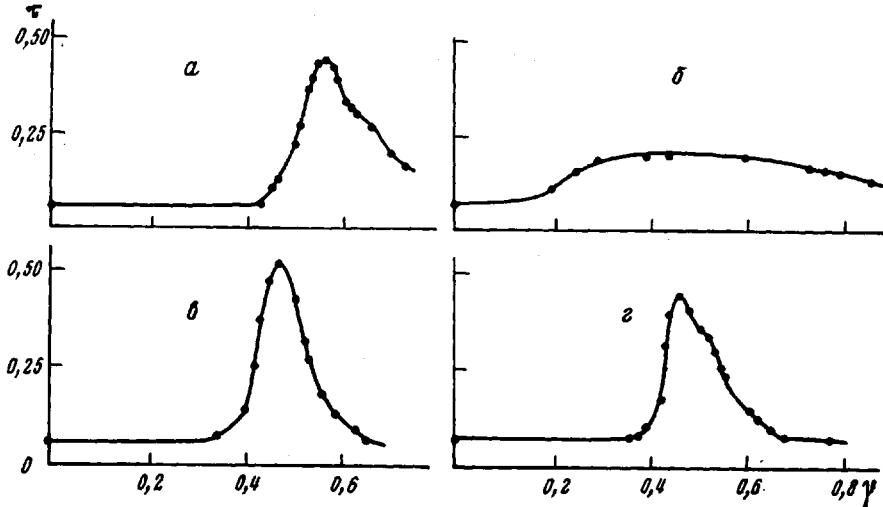


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования образцов III (a, б), IVA (c) и IVB (d) в смесях МЭК — *n*-гексан (a, c, d) и в смеси МЭК — метанол (б)

задан избыток мономера ВА (соотношение 1 : 4). При соотношении активного ПС к ВА 1 : 1 в образце обнаруживается избыток ПС или обогащенных им фракций.

Средний состав сополимера определяли по значениям инкрементов показателя преломления сополимеров и соответствующих гомополимеров, измеренных в растворе МЭК на ИРФ-23 с дифференцированной кюветой. Для определения содержания ПС x использовали соотношение [10, 11]

$$x = \frac{v - v_{\text{ПВА}}}{v_{\text{ПС}} - v_{\text{ПВА}}}$$

где v , $v_{\text{ПС}}$ и $v_{\text{ПВА}}$ — значения инкремента показателя преломления сополимера, ПС и ПВА соответственно. Соотношения стирола и ВА в сополимере приведены в табл. 2.

Гидролиз блок-сополимеров стирол — ВА. К раствору блок-сополимера (образцы I и II) в диоксане добавляли 15%-ный водный раствор KOH и перемешивали при комнатной температуре в течение 12 час. [12]. Реакционную смесь дialisировали, выпавший осадок отфильтровывали и нагревали в кипящем эфире в течение 6 час. После испарения эфира были обнаружены лишь следы ПС. Осадок после обработки эфиром кипятили с водой в течение 6 час.

Не растворившийся в воде блок-сополимер стирола и ВС отфильтровывали, и водный фильтрат выпаривали. В ИК-спектре этого образца обнаружены полосы поглощения при 1415, 1320, 1090 cm^{-1} , характерные для ВС, а также полосы, подтверждающие наличие ароматического кольца; полосы поглощения, характеризующие сложноэфирные группировки (при 1740 и 1240 cm^{-1}), в спектре отсутствовали. Полимер, оставшийся после испарения воды, судя по ИК-спектру, представляет собой ПВС. При соотношении активного ПС и ВА в исходной смеси 1 : 1 из воды были выделены лишь следы ПВС, при соотношении 1 : 4 — количество ПВС было значительным.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Иванчев, Т. А. Толпыгина, А. И. Присяжнюк, В. И. Галибей, Высокомолек. соед., *Б12*, 466, 1970.
 2. Т. А. Толпыгина, В. И. Галибей, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., *А14*, 1027, 1972.
 3. P. Allen, J. Downer, G. Hastings, H. Melville, P. Molyneux, J. Urwin, *Nature*, *177*, 910, 1956.
 4. J. P. Urwin, *J. Polymer Sci.*, *27*, 580, 1958.
 5. F. Peaker, J. Robb, *Nature*, *182*, 1591, 1958.
 6. И. А. Барановская, Диссертация, 1970.
 7. A. E. Woodward, G. Smets, *J. Polymer Sci.*, *17*, 2751, 1955.
 8. Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 292.
 9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 99, 262, 272.
 10. W. Stockmayer, L. Moore, M. Fixman, B. E. Epstein, *J. Polymer Sci.*, *16*, 517, 1955.
 11. J. B. Kisinger, J. S. Barilett, W. H. Rauscher, *J. Appl. Polymer Sci.*, *6*, 529, 1962.
 12. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 214.
-