

УДК 541.64 : 542.952

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ
И КОМПОЗИЦИОННУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ
ПОЛИ-(СТИРОЛ-БЛОК-МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОВ),
ПОЛУЧАЕМЫХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ,
ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПЕРЕКИСНЫМИ
ИНИЦИАТОРАМИ**

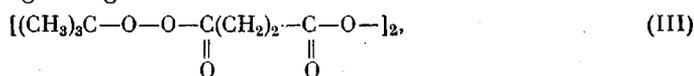
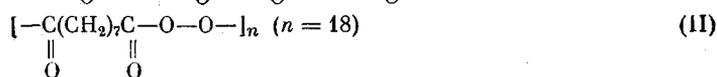
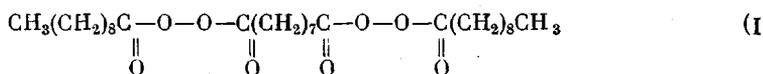
Н. Г. Иванова, С. С. Иванчев, Н. М. Домарева

Изучен состав и композиционная неоднородность поли-(стирол-блок-метилметакрилатов). Показано, что блок-сополимеры обладают высокой композиционной неоднородностью и обогащены звеньями метилметакрилата (ММА). С увеличением доли «активного» полистирола в полимеризационной системе снижается содержание звеньев ММА в молекулах блок-сополимеров и увеличивается композиционная неоднородность. Композиционная неоднородность блок-сополимеров определяется также условиями их синтеза.

В работах [1–4] ранее показано, что блок-сополимеры легко могут быть получены двухстадийной радикальной полимеризацией с иницированием первой стадии полифункциональными перекисными соединениями, а второй — «активными» форполимерами, содержащими в составе макромолекул перекисные группы.

В настоящей работе на примере блок-сополимеров стирола и ММА рассматривается взаимосвязь строения и характера применяемого полифункционального инициатора с составом и композиционной неоднородностью образующегося блок-сополимера.

Для получения «активных» форполимеров использованы следующие инициаторы:



полученные по методикам, описанным в [5–7]. Чистота используемых перекисей была не ниже 98,0%.

«Активные» полистиролы (АПС) получали радикальной полимеризацией стирола, иницированной соединениями I–III при температурах, обеспечивающих вхождение части перекисных групп инициатора в образующиеся макромолекулы. В соответствии с этим полимеризация, иницированная I и II, останавливалась на глубине превращения ~30%. При использовании инициатора III, содержащего различные по термоустойчивости перекисные группы, форполимер выделяли при конверсии 10% и времени, соответствующем полному разложению лабильной перекисной группы инициатора. Для очистки АПС от неразложившейся перекиси и незаполимеризованного мономера проводили двукратное переосаждение их этиловым спиртом из бензольных растворов. У высушенных в вакууме до постоянной массы образцов АПС определяли характеристическую вязкость и концентрацию с перекисных групп

Таблица 1

Условия получения и характеристики АПС

АПС	Инициатор	Концентрация инициатора, моль/л	T, °C	Глубина превращения, %	$[\eta]$, дл/г	Коэффициент полимеризации	Число перекисных групп на макромолекулу
АПС-1	I	0,0125	70	30	0,470	785	1,4
-2	II	0,0125	70	30	0,960	2340	4,7
-3	III	0,025	80	10	0,400	620	2,2
-4	III	0,025	80	90	0,660	1180	2,3

Таблица 2

Кинетические параметры процесса блок-сополимеризации

АПС	T, °C	Начальная скорость превращения на стадии блок-сополимеризации (%/час) при весовом соотношении АПС:ММА:хлорбензол			
		1:7:10	1:5:10	2:5:10	1:5:0
АПС-1	70	2,8	4,1	8,7	—
-2	70	3,8	4,7	5,8	9,6
-3	80	9,0	12,6	14,2	17,0
-4	80	2,8	3,4	4,1	5,0

на макромолекулу (методом подометрии). Условия синтеза и характеристики АПС приведены в табл. 1.

Стадию блок-сополимеризации ММА осуществляли в массе или в растворе хлорбензола до предельных конверсий при иницировании процесса АПС, при различном весовом соотношении АПС:ММА:хлорбензол. Температурные условия при этом выбирали в соответствии со значениями констант термического разложения перекисных групп в АПС [5-7]. Скорость превращения определяли методом дилатометрии. В табл. 2 приведены кинетические параметры процесса.

Образовавшиеся блок-сополимеры отделяли от гомополимеров методом селективной экстракции [8]. Долю полистирольных звеньев в блок-сополимере определяли методом ИК- и УФ-спектроскопии [9] на спектрометрах ИКС-14 и СФ-22. Данные по составу продуктов синтеза и количественному составу блок-сополимеров представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав продуктов синтеза и характеристики блок-сополимеров (БСП)

БСП	АПС	Весовое соотношение АПС:ММА:хлорбензол	Состав продуктов синтеза, %			Состав БСП, %		$[\eta]$, дл/г
			ПС	ПММА	блок-сополимер	ПС	ПММА	
БСП-1	АПС-1	1:7:10	8,0	23,5	68,5	15,8	84,2	3,040
-2	»	1:5:10	17,2	41,4	41,4	56,0	44,0	2,300
-3	»	2:5:10	17,8	35,3	46,9	11,1	88,9	2,400
-4	»	1:5:0	0,2	0,3	99,5	19,0	81,0	2,600
-5	АПС-2	1:7:10	8,6	18,4	73,0	18,3	81,7	1,880
-6	»	1:5:10	10,0	43,2	46,8	32,5	67,5	1,660
-7	»	2:5:10	2,3	38,7	59,0	27,6	72,4	1,360
-8	»	1:5:0	1,3	2,2	96,5	—	—	3,300
-9	АПС-3	1:7:10	4,7	12,3	83,0	13,3	86,7	1,520
-10	»	1:5:10	1,0	36,0	63,0	49,0	51,0	0,900
-11	»	2:5:10	8,2	31,8	60,0	9,3	90,7	0,800
-12	»	1:5:0	3,1	4,8	92,1	14,0	86,0	3,250
-13	АПС-4	1:7:10	9,8	18,6	71,6	15,8	84,2	3,220
-14	»	1:5:10	3,7	28,6	67,7	24,0	76,0	2,000
-15	»	2:5:10	3,1	34,9	62,0	35,6	64,4	1,820
-16	»	1:5:0	4,8	8,0	90,2	21,7	78,3	3,600

Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, необходимые для расчета композиционной неоднородности, определяли методом светорассеяния [10] на фотометре «Софика-42000» и рефрактометрии — на ИРФ-23, $\lambda_0=546$ н.м. Для определения «кажущейся» ММ $M_{\text{каж}}$ использовали растворители: метилэтилкетон, хлороформ, толуол, бромоформ. Значения показателей преломления n_e^{23} выбранных растворителей и инкремента показателей преломления стирольной v_A и метилметакрилатной v_B составляющих блок-сополимера (т. е. соответствующих гомополимеров) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Инкременты показателя преломления ПС v_A и ПММА v_B в различных растворителях

Растворитель	n_e^{23}	$v_A, \text{мл/г}$	$v_B, \text{мл/г}$
Метилэтилкетон	1,3790	0,220	0,113
Хлороформ	1,4452	0,155	0,057
Толуол	1,4899	0,105	0,010
Бромоформ	1,6005	0,0106	-0,084

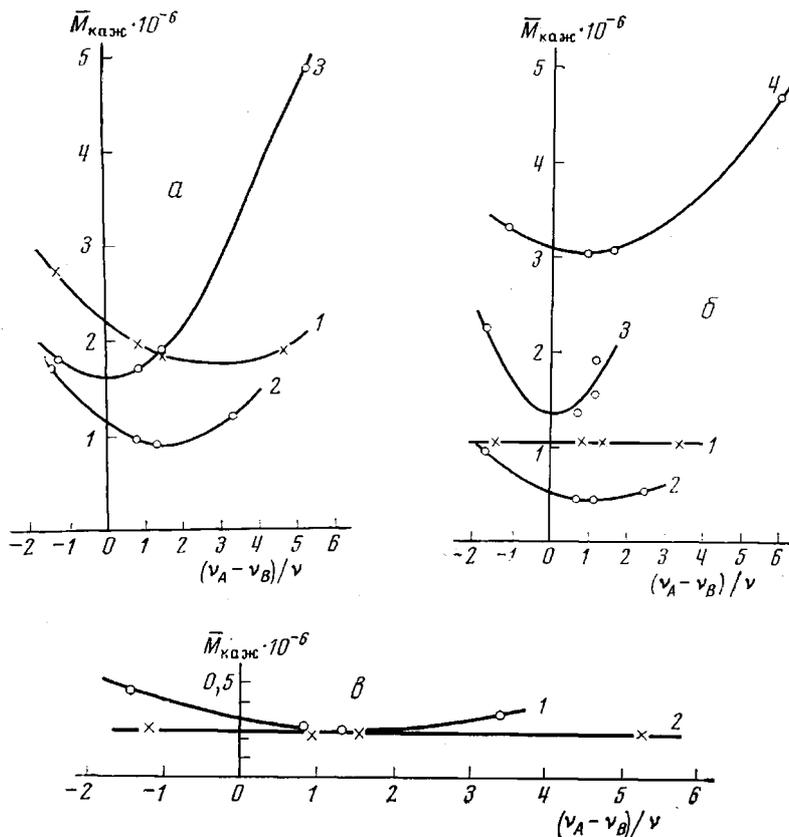
Из табл. 2 следует, что АПС при иницировании блок-сополимеризации ведут себя как обычные перекисные инициаторы. При увеличении доли АПС в полимеризационной системе скорость процесса на стадии блок-сополимеризации возрастает пропорционально концентрации вводимых иницирующих групп. В соответствии с этим, при одинаковом содержании АПС, скорость процесса зависит от средней степени полимеризации АПС, определяющей количество иницирующих перекисных групп в АПС. Изменение строения перекисных групп в АПС приводит к соответствующему изменению скорости блок-сополимеризации.

В результате проведенных исследований установлено, что наибольший выход блок-сополимеров наблюдается при проведении блок-сополимеризации в массе. При проведении процесса в растворе максимальный выход блок-сополимера получен при соотношении АПС : ММА : хлорбензол = 1 : 7 : 10. В то же время соотношению исходных компонентов 1 : 5 : 10 отвечает наибольшее содержание звеньев ПС в макромолекулах блок-сополимера. Наблюдаемые закономерности связаны, вероятно, с гетерофазностью полимеризационной системы [11]. Выход блок-сополимеров определяется также типом перекисного инициатора. При использовании в качестве инициатора диперекиси выход блок-сополимера составляет 40—70%, триперекиси — 60—80%, полиперекиси — 45—70%. Недостаточно высокие выходы блок-сополимера в случае иницирования полиперекисью (несмотря на ее высокую функциональность $n = 18$) связаны с тем, что одинаковая термостойкость перекисных групп не позволяет осуществить их изолированное внедрение в макромолекулу АПС и избежать образования блоков связей —О—О, что снижает эффективность блок-сополимеризации. При оценке количественного состава продуктов синтеза необходимо учитывать возможность частичного уноса блок-сополимера с одним из гомополимеров при разделении.

В результате синтеза могут образовываться весьма неоднородные по ММ (молекулярная неоднородность) и по составу (композиционная неоднородность) блок-сополимеры. Естественно допустить, что блок-сополимеры одинакового среднего состава, но разной степени дисперсности по составу могут различаться по физико-механическим характеристикам. Поэтому количественная оценка композиционной неоднородности образцов полученных блок-сополимеров нам представляется важной.

В табл. 5 приведены найденные значения «истинной» молекулярной массы \bar{M}_w блок-сополимеров, их составляющих $\bar{M}_w^{(A)}$ и $\bar{M}_w^{(B)}$, а также параметров P и Q композиционной неоднородности и отношения $P/P_{\text{макс}}$ и

$Q/Q_{\text{макс}}$, где $P_{\text{макс}}$ и $Q_{\text{макс}}$ соответствуют максимально неоднородному по составу блок-сополимеру, т. е. смеси гомополимеров с теми же значениями \bar{M}_w , что и у компонентов блок-сополимера. Малое содержание стирольной составляющей затрудняет получение точных количественных данных относительно состава блок-сополимеров применяемыми методами. Как видно из приведенных в табл. 5 и на рисунке результатов, исследованные образцы блок-сополимеров обнаруживают высокую композиционную неоднородность. Для них характерно $P < 0$, что выражается в сдвиге параболических кривых вправо от оси ординат (рисунок) и свидетельствует о том, что молекулы блок-сополимера обогащены звеньями MMA



Зависимость $\bar{M}_{\text{каз}}$ от $(v_A - v_B) / v$ для блок-сополимеров:

1 — ВСП-1, 2 — ВСП-2, 3 — ВСП-3 (а); 1 — ВСП-5, 2 — ВСП-6, 3 — ВСП-7;
4 — ВСП-8 (б); 1 — ВСП-10, 2 — ВСП-11 (в)

содержание которых снижается с увеличением доли АПС в полимеризационной системе. При соотношении исходных компонентов 2:5:10 параболы практически симметричны оси ординат. Неоднородность поли-(стирол-блок-метилметакрилатов) по составу увеличивается с повышением доли АПС в полимеризационной системе. Блок-сополимеры, полученные в присутствии соединения III, отличаются меньшей молекулярной массой. Особенности строения соединения III требуют более высокой температуры (80° вместо 70°) при синтезе АПС и блок-сополимеров, что обуславливает изменение условий образования блок-сополимеров. Кроме того, при соотношении 2:5:10 наблюдается, вопреки ожидаемому снижению, увеличение ММ блок-сополимера. Можно предположить, что наблюдаемое явление также связано с гетерофазностью полимеризационной системы. Как известно, макромолекулы в растворе, обладая значительной свободой вращения отдельных звеньев друг относительно друга, свертываются в

клубок. В «хороших» растворителях клубок имеет рыхлую структуру и заполнен на 95–99% молекулами растворителя. В случае нерастворимости или ограниченной растворимости полимера в ММА и хлорбензоле, макромолекулы выделяются из раствора в виде плотного клубка, доступ к активному центру в котором сильно затруднен. Последующая агрегация макромолекул в полимерные частицы способствует дальнейшему блокированию макрорадикалов и снижению скорости обрыва цепей. Предельным вариантом рассматриваемой системы можно считать блок-сополимеризацию без растворителя. И действительно, в соответствии с выдвинутым

Таблица 5

Результаты определения ММ и композиционной неоднородности некоторых поли-(стирол-блок-метилметакрилатов)

БСП	Содержание звеньев ПС в БСП, вес. % (рефрактометрия)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w^{(A)} \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w^{(B)} \cdot 10^{-3}$	$P \cdot 10^{-3}$	$Q \cdot 10^{-3}$	P/P_{\max}	Q/Q_{\max}
БСП-1	11,1	2220	422	2360	-162,0	55,0	0,85	0,88
-2	21,0	1150	400	1300	-135,0	88,0	0,94	0,95
-3	10,0	1600	1320	1590	0	118,0	0	0,96
-5	19,0	1040	200	843	0	0	0	0
-6	31,0	510	200	573	-69,7	56,2	0,88	0,83
-7	31,0	1350	1250	1300	0	257,0	0	0,94
-8	6,0	3070	1170	3050	-47,6	64,9	0,45	0,90
-10	19,0	320	95	356	-36,0	20,2	0,90	0,90
-11	9,0	245	22	223	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0

предположением ММ поли-(стирол-блок-метилметакрилата), полученного полимеризацией в массе (БСП-8 в табл. 5), значительно выше, чем у образцов, полученных в растворе.

Проведенные исследования показывают, что, выбирая соответствующий инициатор первой стадии, меняя концентрационные и температурные условия блок-сополимеризации как на первом, так и на втором этапе синтеза, можно получать блок-сополимеры с различным составом и композиционной неоднородностью.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
10 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Woodward, G. Smets, J. Polymer Sci., 17, 51, 1955.
2. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Химия и химич. технол., 11, 936, 1968.
3. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Т. А. Толпыгина, Авт. свид. 278116, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 25.
4. Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, Н. М. Домарева, Высокомолек. соед., А16, 893, 1974.
5. С. Г. Еригова, Диссертация, 1969.
6. Н. С. Цветков, Диссертация, 1972.
7. Ю. Л. Жеребин, Диссертация, 1972.
8. R. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, R. J. Boudreau, J. Polymer Sci., 31, 115, 1958.
9. Дж. Хаслам, Г. А. Виллис, Идентификация и анализ полимеров, «Химия», 1971.
10. W. Bushuk, H. Venoit, Compt. rend., 246, 3167, 1958; Canad. J. Chem., 36, 1616, 1958.
11. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Успехи химии, 42, 273, 1973.