

УДК 541.64:547.256.2

**СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМ
АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ — ПЕРЕКИСЬ
В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Замойская Л. В., Миловская Е. Б.

Изучено влияние условий проведения процесса — концентрации и природы компонентов инициирующей системы, каталитических количеств дополнительно введенного электронодонора пиридина, температуры — на кинетику полимеризации. Установленные кинетические зависимости рассмотрены с позиций донорно-акцепторного взаимодействия, в котором принимают участие все компоненты системы, в том числе и мономер. На примере блок-сополимеров с метилметакрилатом установлена связь между условиями проведения процесса и характеристикой образующегося продукта. Полученные данные о ММР и распределении состава по молекулярным массам (пиролитическая и гельхроматография) подтверждают представления об образовании в качестве основного продукта блок-сополимера типа АВА (А — блок стирола, Б — блок метилметакрилата). Образование подобной структуры является следствием условий проведения процесса, а именно: инициирующий полистирильный радикал и превалирующий обрыв цепи — рекомбинация.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают вопросы, связанные с созданием новых полимерных композиций, основанных, в частности, на использовании блок-сополимеров. Способы получения последних непрерывно обогащаются, и в настоящее время известны процессы, которые реализованы как последовательное проведение полимеризации различных типов: анионно-катионной [1], анионно-радикальной [2] и т. п.

К числу новых способов синтеза блок-сополимеров следует отнести и их получение в условиях низкотемпературного радикального процесса, который осуществлен под влиянием систем типа высокомолекулярное алюминийорганическое соединение — перекись [3, 4]. Возможность использования этих систем основана на том, что взаимодействие между компонентами системы сопровождается образованием свободных макрорадикалов. Проведение этой реакции в среде полярного мономера приводит к развитию полимеризации последнего, т. е. в конечном итоге к образованию блок-сополимера. Химизм образования свободных радикалов и кинетические закономерности полимеризации были установлены на примере низкомолекулярных производных полистирилалюминия (ПС-Al) со степенью полимеризации полимерного радикала \bar{P} , равной 5—30 [5].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования процессов образования блок-сополимеров под действием систем на основе ПС-Al с $\bar{P}=300$ —800. Полученные данные позволили сформулировать ряд представлений о роли реакций донорно-акцепторного типа в изучаемых системах и тем самым дали возможность выбрать условия синтеза блок-сополимеров.

Способ получения, характеристика и свойства соединений ПС-Al детально описаны в работе [6]. В табл. 1 приведены данные, характери-

Таблица 1

Характеристика ПС-Al-компонента инициирующей системы

Образец, №	\bar{P}	\bar{n}	$M^* v \cdot 10^{-3}$	$M^{**} \cdot 10^{-3}$			\bar{M}_w / \bar{M}_n
				\bar{M}_v	\bar{M}_n	\bar{M}_w	
1	300	1,5	29	25	18	26	1,45
2	450	1,4	43	—	—	—	—
3	800	1,0	78	99	52	109	2,0

* Рассчитывали по формуле $[\eta] = 1,12 \cdot 10^{-4} M^{0.73}$ [7].

** Получено с помощью ГПХ [6].

Таблица 2

Полимеризация акрилатов и метакрилатов на системе ПС-Al — перекись — пиридин
(Растворитель — толуол)

Опыт, №	Мономер	Концентрация мономера, моль/л	ПС-Al		Перекись		Т, °C	Время, сутки	Конверсия, %	Характеристика блок-сополимера	
			\bar{P}	$c \cdot 10^2, \text{моль}/\text{л}$	тип	$c \cdot 10^2, \text{моль}/\text{л}$	[Пиридин] [Al]			$[I]^{**}, \text{д.д./г}$	содержание полярного мономера, %***
1	MMA	6	300	0,5	ПБ	4	1	0	4	27	1,34
2	»	6	300	0,5	ПК	4	1	0	4	20	—
3	»	6	300	0,5	»	4	20	-20*	4	10	—
4	»	6	300	0,5	ПБ	2	1	20	4	100	—
5	БА	3,5	300	0,5	«	4	1	0	19	58	1,60
6	AH	6	300	0,5	»	4	0	0	17 час	11	78,2
7	MMA	4	450	0,3	»	4	1	0	3	12	—
8	»	4	450	0,3	ПК	4	20	0	3	26	—
9	»	4	800	0,24	ПБ	5	50	0	7	17**	1,80
10	БА	3,5	800	0,24	»	4	30	0	25	46	72,0
											77,3

* В этих условиях полимеризация на системе с участием ПБ не идет.

** Гомо-ПММА составляет 25% от заполимеризованного мономера.

*** Измерена в хлороформе при 25° после отделения от гомополимеров (контроль по ТСХ).
**** По данным ИК-спектроскопии [8].

зывающие соединения ПС-Al, использованные в настоящей работе, а именно: ММ полистирольных цепей и ММР, а также число полистирольных цепей, связанных с алюминием \bar{n} . В дальнейшем образцы 1—3 (табл. 1) обозначены как ПС-Al ($\bar{P}=300, 450, 800$ соответственно).

Табл. 2 содержит сведения о полимеризации метилметакрилата (ММА), бутилакрилата (БА), акрилонитрила (АН), происходящей под влиянием систем ПС-Al — перекись в присутствии пиридина как электронодонора. Функция последнего сводится к предотвращению неэффективного взаимодействия между компонентами системы благодаря образованию комплекса с Al-органическим соединением [5]. Перекисными компонентами системы служили перекись бензоила (ПБ) и дициклогексилпероксидикарбонат (ПК). Из приведенных данных видно, что полимеризация может происходить вплоть до количественной конверсии мономера в температурном интервале +20 — —20°. Процесс сопровождается образованием высокомолекулярного блок-сополимера. Для АН характерным является протекание процесса в отсутствие пиридина. На возможной причине различия в поведении MMA и АН мы остановимся дальше.

* Общая формула полистирольных производных $\text{Al}(\text{ПС})_n \text{Et}_{3-n}$.

Кинетические закономерности процесса и влияние, оказываемое пиридином на процесс, изучено на примере полимеризации MMA с использованием систем ПС-Al ($\bar{P}=300, 450, 800$) — ПБ при 0° . На рис. 1 приведены кинетические кривые для системы с $\bar{P}=300$ при изменении отношения [пиридин] : [Al] от 0 до 50. В отсутствие пиридина скорость процесса низка, достаточно быстро наступает гель-эффект. При введении пиридина скорость возрастает и достигает максимального значения при отношении [пиридин] : [Al]=5, при дальнейшем увеличении этого отношения

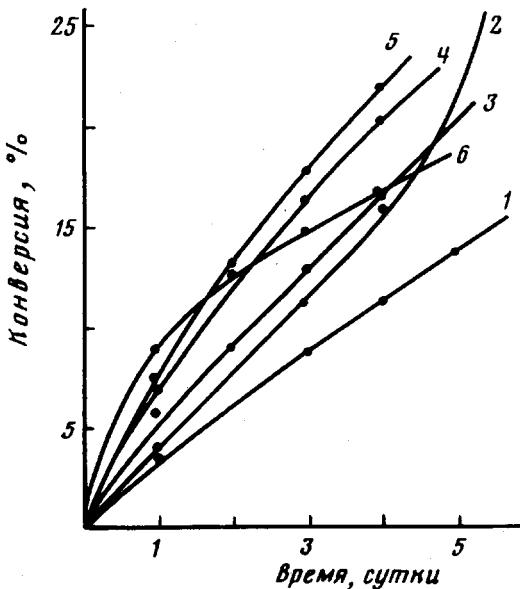


Рис. 1. Конверсионные кривые полимеризации MMA с использованием системы ПС-Al-ПБ

Мольное отношение [пиридин] : [Al]=50 : 1 (1), 0 (2), 10 : 1 (3), 3 : 1 (4), 5 : 1 (5), 1 : 1 (6). Растворитель — толуол, 0° ; [Al]= $5 \cdot 10^{-3}$, [ПБ]= $4 \cdot 10^{-2}$, [MMA]=6 моль/л, $\bar{P}=300$

она уменьшается. На рис. 2 приведены кривые зависимости скорости процесса от отношения [пиридин] : [Al] для систем с $\bar{P}=300, 450, 800$. Видно, что по мере увеличения длины полимерного радикала, связанного с Al, падает скорость процесса. Зависимость скорости от отношения [пиридин] : [Al] носит экстремальный характер для всех изученных систем. Точка экстремума по мере увеличения \bar{P} смещается в сторону большего отношения [пиридин] : [Al]. Для сравнения укажем, что в случае $\bar{P}=30$ эта зависимость носит обратно пропорциональный характер (рис. 2, б; кривая 4). Изменение кинетических зависимостей при переходе от низкомолекулярных производных ПС-Al к высокомолекулярным, как можно представить, является отражением уменьшения Льюисовской кислотности этих соединений по мере увеличения длины макрорадикала. Установленная экстремальная зависимость скорости процесса от отношения [пиридин] : [Al] находит объяснение в предположении существования конкуренции двух реакций, протекающих с участием Al-органического соединения, а именно: реакции с перекисью и реакции комплексообразования с пиридином. До экстремальной точки, по мере роста отношения [пиридин] : [Al] скорость определяется первой реакцией, после достижения максимума — второй. Величина отношения [пиридин] : [Al], отвечающая максимальной скорости, зависит от Льюисовской кислотности Al-органического соединения и не зависит от концентрации компонентов инициирующей системы. Это вытекает из сравнения кривых рис. 2.

Весьма интересным аспектом представлений о роли реакций донорно-акцепторного типа, в которых принимают участие все компоненты системы, в том числе и полимеризующийся мономер, являются сведения, полученные при использовании систем с ПК и при полимеризации АН.

Как следует из сопоставления опытов 1 и 2 (табл. 2), система на основе ПК менее активна чем с ПБ, в то время как в системе с AlR_3 (R — этил, изобутил) наблюдается обратный эффект [9]. Высокая активность систем на основе ПК по сравнению с системой с ПБ достигается лишь при увеличении отношения [пиридин] : [Al] (опыты 7 и 8). В таких условиях полимеризация весьма эффективно протекает даже при -20° (опыт 3)*. Эти результаты легко понять, если предположить, что скорость реакции ПС-Ал с ПК еще выше, чем с ПБ и, таким образом, ее регулирование до-

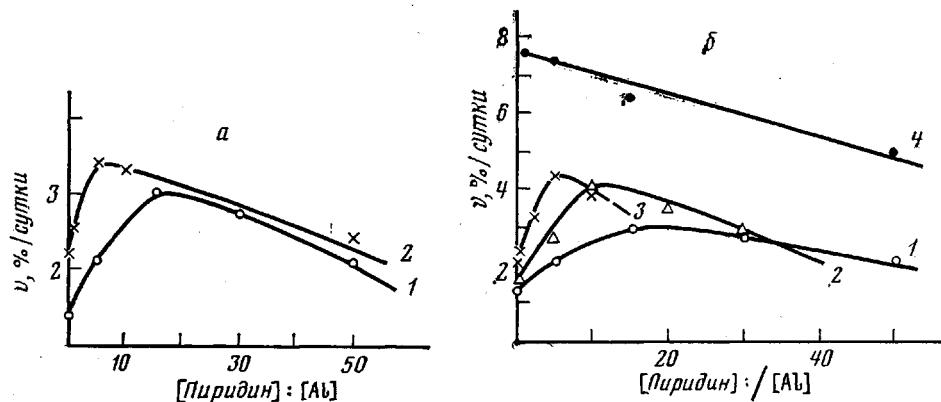


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации MMA от мольного отношения [пиридин] : [Al]:

а: $[\text{Al}] = 2 \cdot 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ПБ}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{M}] = 4$ моль/л, $\bar{P} = 800$ (1), 300 (2); б: 1 — $[\text{Al}] = 3 \cdot 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ПБ}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{M}] = 4$ моль/л, $\bar{P} = 800$; 2 — $[\text{Al}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ПБ}] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{M}] = 4$ моль/л, $\bar{P} = 450$; 3 — $[\text{Al}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ПБ}] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{M}] = 6$ моль/л, $\bar{P} = 300$; 4 — $[\text{Al}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ПБ}] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{M}] = 6,6$ моль/л, $\bar{P} = 30$. Растворитель — толуол, 0°

стигается лишь путем снижения действующей концентрации ПС-Ал за счет увеличения количества пиридина.

Другим примером значимости реакций донорно-акцепторного типа в изучаемых системах служат данные, полученные с АН. Как известно, акрилонитрил представляет собой более сильный донор, чем MMA по отношению к алкилам алюминия [9]. Возможность проведения эффективной полимеризации АН и в отсутствие пиридинина дает основание утверждать, что комплексообразующая способность АН по отношению к стирильным производным Al также выше, чем у MMA и достаточна для предотвращения неэффективного взаимодействия компонентов катализатора. Можно предположить, что образование свободных радикалов в данном случае происходит в результате взаимодействия закомплексованной формы алюминийорганического соединения с перекисью подобно тому, как это было показано для процессов, происходящих под влиянием систем типа алкилалюминий — перекись [9].

Таким образом, полученные результаты дают возможность выбора условий, обеспечивающих максимальный кинетический эффект при использовании систем изучаемого типа.

Образующиеся блок-сополимеры были охарактеризованы для пары стирол — MMA. По способу синтеза полимерная смесь в основном должна

* Величина отношения [пиридин] : [Al] = 20 достаточно произвольна. Как мы отмечали выше, выбор оптимального отношения требует проведения полного кинетического исследования.

состоять из блок-сополимера типа АБА (А — блок стирола, Б — блок MMA) как следствие инициирования процесса радикалами ПС и рекомбинационного механизма обрыва цепи, характерного для MMA в области низких температур [10]. Образование структуры АБ в системе могло быть обусловлено протеканием реакций либо диспропорционирования, либо передачи цепи на незамещенные этильные группы в ПС-А1. Реакции последнего типа были установлены в модельных условиях [6]. Реакция перекиси с ПС-А1 по этильной группе могла приводить к образованию гомо-PММА. Сведения о составе полимерной смеси и о выходе блок-сополимера получены для систем ПС-А1 ($\bar{P}=300$) — ПБ при 0°. Анализ полимер-

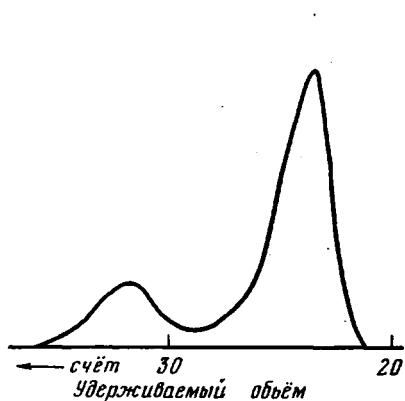


Рис. 3

Рис. 3. Хроматограмма блок-сополимера стирол-ММА; элюент — толуол, ГПХ

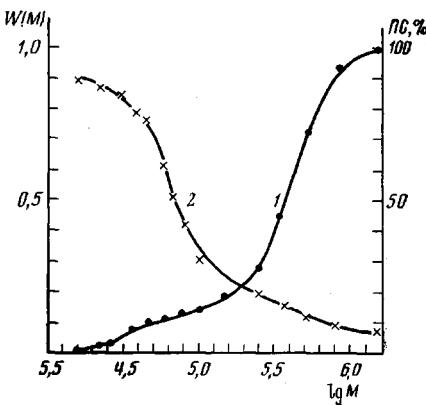


Рис. 4

Рис. 4. Кривые интегрального ММР (1) и распределения состава по ММ (2) для блок-сополимера стирол-ММА

ной смеси после удаления непрореагировавшего гомо-ПС показал, что весь заполимеризовавшийся MMA входит в состав блок-сополимера. Даже в случае ПС-А1 ($\bar{P}=800$), имеющего наибольшее количество незамещенных этильных групп, доля ПММА невелика и составляет около 25% (опыт 9). Можно предположить, что этот факт является отражением участия растущего ПММА-радикала в реакциях обрыва цепи, приводящих к образованию блок-сополимеров.

В табл. 3 приведены данные о влиянии условий процесса на выход и характеристику основной фракции блок-сополимера. Видно, что изменение отношения [пиридин] : [А1] в весьма широком интервале практически не влияет на выход этой фракции и составляет около 80% от заполимеризовавшегося мономера. Вязкость полимера возрастает незначительно при изменении условий процесса. Полученные данные показывают, что используемое отношение [пиридин] : [А1], существенно влияя на кинетику процесса, не слишком заметно сказывается на характере образующегося блок-сополимера.

Исследование основной фракции было проведено с использованием гель-проникающей и пиrolитической хроматографии (ПХ). Типичный вид хроматограммы, приведенной на рис. 3, свидетельствует о бимодальном характере распределения блок-сополимера: первый пик (в направлении увеличения удерживаемого объема) отвечает высокомолекулярным, второй — низкомолекулярным продуктам. На рис. 4 приведены кривые интегрального ММР и распределения состава по ММ. Из полученных данных следует, что высокомолекулярный полимер ($lg M$ от ~5,3 до 6,2) составляет большую часть (~80%) от веса основной фракции* с содержанием стирола ~20%. Представление о его структуре и о структуре

* Этот продукт составляет ~70% от всего блок-сополимера.

низкомолекулярного полимера ($\lg M$ от 4,2 до ~5,3) получено на основании совокупности данных, а именно: из ММ блок-сополимера, его состава (по стиролу) и ММ исходного ПС. Проведенный расчет приводит к выводу о том, что высокомолекулярная часть фракции представляет собой блок-сополимер типа АБА*, низкомолекулярная — АБ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что системы типа ПС-АІ — перекись в условиях низкотемпературного радикального процесса позволяют синтезировать блок-сополимеры типа стирол — полярный

Таблица 3

**Влияние условий синтеза блок-сополимеров стирол — метилметакрилат на выход и характеристическую вязкость
(Система ПС-АІ ($P=300$) — ПБ, 0°, растворитель — толуол *)**

Мольное отношение [пиридин] : [АІ]	Содержание нерастворимой в ацетонитриле фракции блок-сополимера **, вес. %	[η] в хлороформе при 25°, дL/g
0	50	1,45
1	76	0,99
3	82	0,99
5	85	1,04
10	85	1,15
50	75	1,30

* Синтезированы при концентрациях компонентов каталитической системы и мономера, приведенных в подписи к рис. 1.

** 15—20% растворимо в ацетонитриле и, по данным ГПХ, представляет собой блок-сополимер с высокомолекулярным олоком полярного мономера и низким содержанием стирола. Далее в работе эту фракцию не изучали.

мономер, обладающие структурой АБА-типа, недостижимой в условиях анионного или радикального (полиперекисные инициаторы) процессов.

Очистка и осушка растворителей и мономеров описаны в работе [5]. Методика синтеза ПС-АІ и его характеристика приведены в работе [6]. В случае ПС-АІ ($P=300$) в работе использовали растворы в толуоле, которые хранили и дозировали из сосуда Шленка. ПС-АІ ($P=450, 800$) синтезировали в двухкамерных дилатометрах, снабженных перегородкой и градуированной шейкой, что позволяло использовать их непосредственно для синтеза блок-сополимеров. Был использован однотипный порядок загрузки компонентов. В дилатометр к ПС-АІ добавляли рассчитанное количество раствора пиридина в толуоле. Содержимое дилатометра выдерживали 30 мин. при комнатной температуре, термостатировали при температуре опыта и вводили раствор перекиси в полярном мономере при той же температуре. Полимеризацию прекращали при достижении 20—25% конверсии, осаждая полимер в петролейный эфир, подкисленный НСl. Выход рассчитывали по сухому остатку с учетом количества ПС (из ПС-АІ), взятого в реакцию. Отделение блок-сополимеров стирол — ММА от гомополимеров проводили методом селективной экстракции, удаляя гомо-ПС последовательной обработкой полимерной смеси диэтиловым эфиром [5] и циклогексаном [11]. От гомо-ПММА, а также блок-сополимера с малым содержанием стирола освобождались экстракцией ацетонитрилом (растворимая часть) [11].

Блок-сополимер стирол — АБ освобождали от гомополимеров и выделяли методом фракционного осаждения в системе толуол — этанол. В табл. 2 приведена характеристика фракций с $\gamma=0,75-0,77$, ее выход составляет около 70% от веса блок-сополимера. Чистоту выделенных блок-сополимеров проверяли с помощью ТСХ [5]. Общее содержание стирола в блок-сополимере устанавливали с помощью ИК-спектроскопии на приборе UR-20 [8] и методом ПХ. ММР блок-сополимеров получены с помощью ГПХ на приборе ГЖ-1302, используя методику, разработанную применительно к блок-сополимерам [12].

Авторы благодарны В. В. Нестерову и Л. Д. Турковой за проведение хроматографических исследований блок-сополимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 VI 1978

* Соответствующие выводы сделаны в работе [4] на основании данных по ММ(седиментация и диффузия) и составу (ИК-спектроскопия) блок-сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Burgess, A. Cunliffe, J. MacCallum, D. Richards, Polymer, 18, 719, 1977.
2. T. Souel, F. Schue, M. Abadie, D. Richards, Polymer, 18, 1292, 1977.
3. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, О. С. Михайлычева, Э. С. Ганкина, М. Д. Вальчишина, С. Я. Магарик, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, Авт. свид. 520373, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 25.
4. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Высокомолек. соед., B18, 300, 1976.
5. Л. В. Замойская, Э. С. Ганкина, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., A18, 1635, 1976.
6. Л. В. Замойская, Э. С. Ганкина, Е. Е. Кевер, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., A21, 12, 1979.
7. C. Bawn, R. Freeman, A. Kamallidin, Trans. Faraday Soc., 46, 1107, 1950.
8. ИК-спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, под ред. В. М. Чулановского, «Химия», 1969, стр. 22.
9. Л. В. Замойская, С. И. Виноградова, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., A13, 1484, 1971.
10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 98.
11. I. Urwin, I. Stearne, Makromolek. Chem. 78, 197, 1964.
12. В. В. Нестеров, В. Д. Красиков, Е. В. Чубарова, Л. Д. Туркова, Э. С. Ганкина, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., A20, 2320, 1978.

THE SYNTHESIS OF BLOCK-COPOLYMERS UNDER THE ACTION OF THE SYSTEMS: ALUMINIUM - ORGANIC COMPOUND — PEROXIDE IN THE PROCESS OF LOW TEMPERATURE RADICAL POLYMERIZATION

Zamoiskaya L. V., Milovskaya E. B.

Summary

The effect of the conditions, under which the process is carried out, i.e. the concentration and nature of initiating system components, temperature, the catalytic amounts of the additionally introduced electron donor — pyridine, on the polymerization kinetics has been studied. The kinetic relationships obtained are considered from the viewpoint of donor-acceptor interaction, where all components of the system participate, and monomer in that number. Using as an example block-copolymers with methyl methacrylate, a relation is found between the conditions of the process and the characteristics of the formed product. The data obtained concerning molecular-mass distribution and the distribution of a composition by molecular masses (the pyrolytic and gel chromatography) prove the views about the formation of block-copolymer of the ABA type (here, A is styrene block, B is methyl methacrylate block) as a basic product of reaction. The formation of such a structure is a consequence of the conditions of carrying out the process, vis.: initiating polystyrene — radical and prevailing chain termination — recombination.
