

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННО ОДНОРОДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ГЛУБОКОЙ
КОНВЕРСИИ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

*Князева Т. Е., Волкова Н. В., Смирнова Л. А.,
Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н.*

До настоящего времени единственным методом получения композиционно однородных сополимеров глубокой конверсии являлся так называемый компенсационный метод, основанный на добавках в ходе процесса более активного мономера, быстрее исчерпывающегося из реакционной смеси. Однако наиболее перспективным является химический метод, основанный на выравнивании активностей мономеров за счет комплексообразования со специальными введенными в реакционную среду веществами [1]. Известные приемы регулирования состава сополимеров связаны с использованием больших количеств комплексообразователей, что требует очистки полимерного продукта после синтеза [1, 2]. В случае химического метода с применением каталитических количеств комплексообразователей конечный продукт можно использовать без очистки. Ранее было показано, что каталитические количества соединений кремния и герmania приводят к изменению реакционной способности мономеров при сополимеризации непредельных кислот, винилпиридинов с виниловыми мономерами [3]. В настоящей работе их применяли для получения композиционно однородного сополимера стирола с метакриловой кислотой глубокой конверсии.

Сополимеризацию стирола (M_1) с метакриловой кислотой (M_2) проводили при 333 К в атмосфере аргона. Фракционирование образцов по составу – методом дробного осаждения из 1%-ного раствора при 298 К [4]. Вязкость Η сополимеризующихся систем на начальных глубинах конверсии исследовали на капиллярном вискозиметре-дилатометре [5], на средних глубинах конверсии – с помощью ротационного вискозиметра «Реодилатометр» (РД-1) [6]. Аномально вязкие свойства растворов сополимеров изучали на приборе «Реотест» при 298 К. Для определения ММ сополимеров образцы предварительно метилировали, а затем измеряли характеристическую вязкость в метилэтилкетоне при 298 К. ММ метилированного образца сополимера рассчитывали по формуле, приведенной в работе [7]. Состав сополимера определяли по содержанию COOH-групп кондуктометрическим титрованием.

Подтверждением различий в композиционной однородности образцов сополимера, полученных с комплексообразователем и без него, являются кривые изменения состава сополимера с конверсией. Из рис. 1 следует, что при малых конверсиях в отсутствие комплексообразователя сополимер обогащен звенями M_2 , а в присутствии комплексообразователя его содержание в сополимере постоянно, и состав сополимера практически не меняется с конверсией. Прямым доказательством различий в композиционной неоднородности сополимеров, полученных без комплексообразователя и в его присутствии, служат приведенные на рис. 2 результаты фракционирования сополимеров по составу. Видно, что для сополимера, полученного с $SiCl_4$, характерно относительно узкое распределение по составу фракций, не превышающее 1,5%. Сополимеры, полученные без комплексообразователя, имеют достаточно широкое распределение, границы состава фракций охватывают диапазон от 37,1 до 49,0% M_2 .

Количественно композиционная неоднородность сополимеров была оценена с помощью параметров f_3 [8] и σ^2 [9].

Для сополимера, полученного в массе без комплексообразователя ($m_2=0,40$), параметры композиционной неоднородности f_3 и σ^2 имеют значения $7,53 \cdot 10^{-3}$ и 5,87 соответственно, в то время как сополимер, синтезированный в присутствии $SiCl_4$ ($[SiCl_4]/[M_2]=2 \cdot 10^{-2}$, $m_2=0,40$), харак-

теризуется следующими значениями: $f_3 = 1,14 \cdot 10^{-3}$, $\sigma^2 = 0,15$. Приведенные результаты свидетельствуют о возможности варьирования степени композиционной неоднородности в широких пределах введением комплексообразователей (параметр f_3 уменьшается почти в 7 раз для композиционно однородного сополимера, дисперсия композиционного распределения σ^2 уменьшается в 39 раз).

Особенностью указанных комплексообразователей является то, что они практически не меняют ММ сополимера, что позволяет отнести изменения в свойствах только за счет композиционной однородности. Ее влияние на

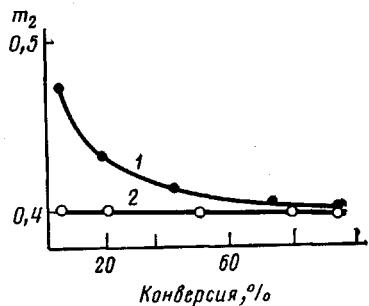


Рис. 1

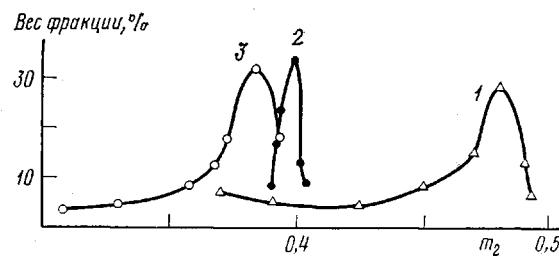


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимера ($M_1 : M_2 = 60 : 40$ мол.%) от степени конверсии: 1 – без комплексообразователя, 2 – в присутствии SiCl_4 ; [ДАК] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 333 К
 m_2 – содержание звеньев M_2 в сополимере

Рис. 2. Кривые распределения сополимера по составу: 1 – без комплексообразователя, 2 – в присутствии SiCl_4 ($M_1 : M_2 = 60 : 40$ мол.%, $m_2 = 40$ мол.%), 3 – при глубине конверсии 5–7% ($M_1 : M_2 = 80 : 20$ мол.%; $m_2 = 40$ мол.%); [ДАК] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 333 К

вязкостные свойства систем исследовано для растворов сополимеров и сополимеризующихся масс. На вязкость систем влияют три фактора: растворяющая способность среды, состав и ММ сополимера. Влияние последнего фактора в условиях проведения эксперимента исключалось. Значения ММ образцов сополимеров близки: $6,47 \cdot 10^5$ с комплексообразователем и $6,45 \cdot 10^5$ без него.

Зависимость вязкостных свойств растворов сополимеров в диоксане изучали для трех концентраций: 5, 10, 15% (рис. 3).¹ При малых напряжениях сдвига величина эффекта изменения вязкости зависит от концентрации раствора: для 50%-ных растворов различия в вязкостях составляют 200, а для 15%-ных растворов – 600%. При больших напряжениях сдвига наблюдается тенденция к сближению значений вязкости растворов композиционно однородного и неоднородного сополимеров. Увеличение вязкости для растворов композиционно однородных сополимеров обусловлено, по-видимому, большей плотностью сетки межмолекулярных связей. Теоретически это заключение обосновано в работе [10].

Изменения вязкости систем в процессе полимеризации могут быть интерпретированы на основе модельных опытов по растворам сополимеров, приведенных выше.

На логарифмической зависимости вязкости η от глубины конверсии (рис. 4) можно выделить условно две области. Область I – начальные конверсии, область II – средние. Как видно из рис. 4, вязкость системы, полимеризующейся в присутствии комплексообразователя, на всех исследуемых глубинах конверсии выше, чем у системы, полимеризующейся без него.

¹ Отдельные данные по вязкости в узком интервале напряжений сдвига приведены в работе [10].

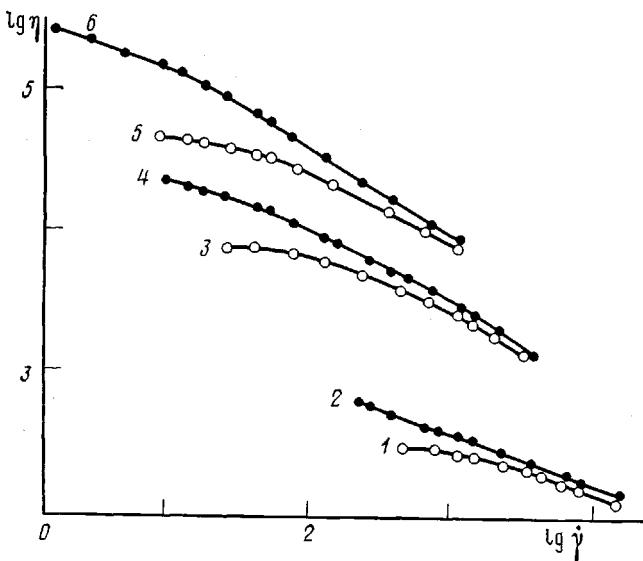


Рис. 3. Зависимость вязкости η от скорости деформации $\dot{\gamma}$ для растворов сополимеров ($m_2=40$ мол.%) в диоксане при различных концентрациях: 1, 3, 5 – без комплексообразователя; 2, 4, 6 – при $[\text{SiCl}_4]/[M_2]=1 \cdot 10^{-2}$

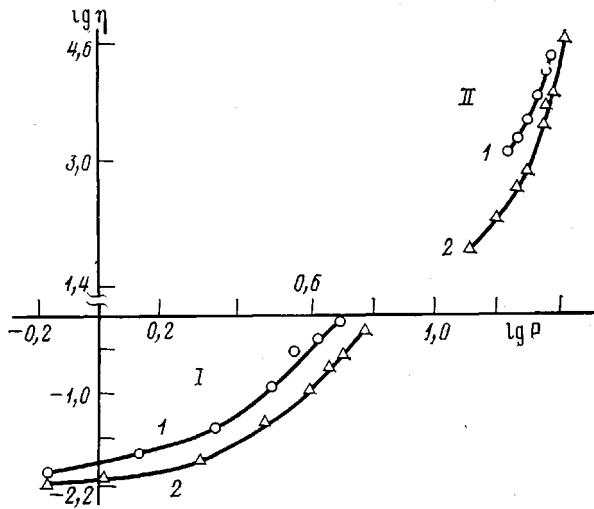


Рис. 4. Зависимость вязкости η от глубины конверсии P сополимеризующейся системы:
1 – $M_1 : M_2 = 60 : 40$ мол.%; $[\text{GeCl}_4]/[M_2] = 1 \cdot 10^{-2}$,
 $m_2 = 40$ мол.%; 2 – $M_1 : M_2 = 60 : 40$ мол.%; без
комплексообразователя; $m_2 = 58$ мол.%; $[\text{ПБ}] =$
 $= 0,3$ вес.%; 333 К

На ряде систем установлено, что сополимеры малой конверсии являются композиционно неоднородными в силу существования для этих систем взаимосвязи между составом и ММ [11]. Поэтому разница в значениях вязкости полимеризующихся систем в области I возникает за счет того, что сополимер, полимеризующийся без комплексообразователя, композиционно неоднороден. Экспериментально неоднородность сополимера того же среднего состава (40 мол.%) доказана методом фракционирования (рис. 2, кривая 3). Следует отметить, что изменения вязкости сополи-

мера в процессе синтеза проводили в условиях, когда термодинамическое качество мономерных смесей как растворителей образующихся сополимеров близко, о чем свидетельствуют значения характеристических вязкостей ($[\eta]$) однородных и неоднородных сополимеров в соответствующих мономерных смесях, составляющих 0,89 и 0,83 дл/г соответственно.

В области II различия в значениях вязкости композиционно однородных и неоднородных сополимеров обусловлено не только влиянием растворяющей способности среды, ММ, но и возникновением конверсионной композиционной неоднородности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4, с. 822.
2. Зубов В. П., Кабанов В. А. Успехи в области радикальной полимеризации.— В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1977, т. 9, с. 56.
3. Смирнова Л. А., Князева Т. Н., Семчиков Ю. Д., Модева Ш. И., Егорочкин А. Н., Калинина Г. С., Лютин Е. Т. Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 9, с. 2137.
4. Князева Т. Е., Дробова Е. И. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1983, с. 33.
5. Камский Р. А., Емельянов Д. Н., Сметанина И. Е. Завод. лаб., 1981, № 6, с. 75.
6. Рябов А. В., Емельянов Д. Н. Завод. лаб., 1964, т. 30, № 6, с. 762.
7. Khan H. U., Bhargava G. S. Polymer Letters, 1980, v. 18, № 7, p. 465.
8. Мягченков В. А., Френкель С. Я. Успехи химии, 1962, т. 37, № 12, с. 2248.
9. Steiskal J., Kratochvil P. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 3, p. 407.
10. Рябов С. А., Славницкая Н. Н., Зверева Е. Б., Шурев А. Ф., Семчиков Ю. Д. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 118.
11. Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Смирнова Л. А., Баженова Н. Н., Славницкая Н. Н. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 7, с. 483.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
29.VII.1984

УДК 541.64:542.952

ПОЛИТРИФОРМЕТИЛЭТИЛЕНСУЛЬФИД И СШИТЬЕ ПОЛИМЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

[Беккер Р. А.], Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А.,
Попкова В. Я., Виноградова С. В., Кнуниянц И. Л.]

Известно, что полиалкиленсульфиды, получаемые полимеризацией тиранов с раскрытием цикла, обладают повышенной эластичностью, но не отличаются высокой термостойкостью [1]. Такие полимеры, как правило, не вулканизуются в отсутствие других гомо- или сополиалкиленов, содержащих в своем составе ненасыщенные группы, или без каких-либо специальных спивающих агентов, что ограничивает области их возможного применения [2]. Введение атомов фтора в макромолекулы полиалкиленсульфидов приводит к значительному повышению их термо- и хемостойкости [3, 4]. В связи с этим представлял интерес синтез полимеров, содержащих сульфидные группы в основной цепи и перфторалкильные в виде боковых радикалов. Для синтеза подобного полимера в настоящей работе в качестве мономера был использован трифторметилтиран [5]. Полимеризацией его удалось получить новый линейный вулканизующийся высокомолекулярный политрифторметилэтиленсульфид.