

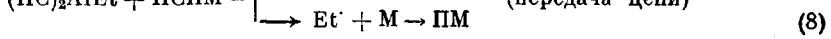
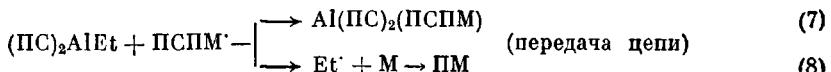
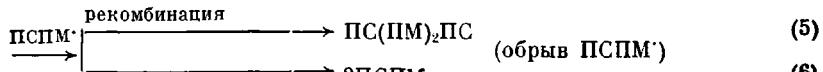
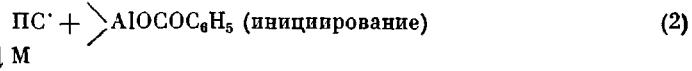
УДК 541(459+64)

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРЕКИСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ПРОЦЕСС
ОБРАЗОВАНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ В СИСТЕМЕ
ПОЛИСТИРИЛАЛЮМИНИЙ — ПЕРЕКИСЬ — МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ**

Мартынова Г. П., Замойская Л. В.

Инициирующие системы типа полистирилалюминий — дициклогексилпероксидикарбонат или ди-*трет*-бутилперекись позволяют синтезировать блок-сополимеры ПС — ПММА по радикальному механизму полимеризации при температурах ниже термического распада перекиси (253–313 К). Показано, что необходимым условием для эффективного развития процесса является присутствие электронодонорного соединения, в частности пиридина. Функция последнего состоит в регулировании скорости реакции между компонентами инициирующей системы, а также в подавлении реакции передачи цепи. Сформулированы условия, позволяющие направленно влиять на ММ и структуру блок-сополимеров двублочного строения, которая формируется в системе вследствие доминирующего обрыва цепи по типу диспропорционирования и реакции передачи цепи, либо трехблочного строения ПС — ПММА — ПС, образующуюся в результате рекомбинационного механизма обрыва цепи.

Ранее было установлено, что система на основе полистирилалюминия (ПСАл) и перекиси бензоила (ПБ) может быть использована для синтеза блок-сополимеров [1–3]. Механизм действия этой системы состоит в генерировании свободных полистирильных радикалов от ПСАл с последующим инициированием полимеризации мономеров акрилового или метакрилового рядов. Необходимое условие для эффективного развития процесса — введение электронодонорного соединения, в частности пиридина (Ру), предотвращающее быстрое и необратимое взаимодействие между компонентами инициирующей системы. Функция электронодонорного соединения состоит в связывании ПСАл в закомплексованную форму, что способствует снижению действующей концентрации свободного алюминийорганического соединения (АОС) в реакционной смеси и генерированию свободных радикалов во времени. В целом процесс рассмотрен с позиций донорно-акцепторного взаимодействия, в котором принимают участие все компоненты системы, в том числе полярный мономер [3]. На основании проведенного кинетического исследования и изучения коученных продуктов образование блок-сополимеров было представлено в следующем виде:



(М — полярный мономер, общая формула полистирилалюминия $\text{Al}(\text{ПС})_n\cdot\text{Et}_{3-n}$).

В настоящем сообщении рассматриваются вопросы, связанные с выяснением влияния природы перекисного компонента системы на механизм процесса и его кинетические характеристики. В качестве перекисных соединений использовали дициклогексилпероксидикарбонат (ПК) и ди-трит-бутилперокись (ТБП).

Известно, что при гомополимеризации полярных мономеров на системах с участием низкомолекулярных алкилов алюминия AlR_3 — ПБ или ПК ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, изо- C_4H_9) акт инициирования включает взаимодействие перекиси с комплексом $[\text{AlR}_3, \text{M}]$ [4, 5]. При этом системы на основе ПК более активны по сравнению с системами с ПБ [5, 6]. С участием ПК процесс реализуется при температурах вплоть до 217 К. В противоположность этому предварительными опытами было показано, что система на основе ПК и высокомолекулярного ПСА1 (который представляет собой более слабую кислоту Льюиса по сравнению с низкомолекулярными алкилами алюминия [2]) при одинаковых условиях менее активна по сравнению с системой ПСА1 — ПБ. Сочетание AlR_3 с алкильными перекисями, в частности с ТБП, вообще не приводит к активной в полимеризации полярных мономеров системе, что противоречит известному из работы [7] выводу о наличии радикального направления реакции между указанными реагентами в модельных условиях. Как было установлено, важной характеристикой реагирующих соединений в изучаемых процессах является их донорно-акцепторная способность.

Так, необходимость введения пиридина при полимеризации MMA на системе ПСА1 — ПБ, как было отмечено, находит объяснение в проявлении недостаточной комплексообразующей способности мономера по отношению к ПСА1. Подобный эффект, оказываемый электронодонором, наблюдали ранее и для систем с низкомолекулярными АОС, а именно при гомополимеризации неполярного мономера винилхлорида на системе AlEt_3 — ПБ [8]. Можно полагать, что благоприятные для развития полимеризации условия с использованием систем ПСА1 и ПК или ТБП достижимы при соответствующем подборе компонентов реакционной системы и их концентраций.

Задача настоящего исследования — выяснение возможности использования системы ПСА1 — ТБП для синтеза блок-сополимеров, а также выявление механизма и условий процесса образования блок-сополимеров под влиянием систем ПСА1 — ПК и ПСА1 — ТБП, обеспечивающих максимальный кинетический эффект.

Способы очистки мономеров и растворителей описаны в работе [2]. Методика получения ПСА1, его анализ и свойства представлены в работе [9]. Основные характеристики ПСА1, использованного в настоящем исследовании: $\bar{P}=300$, $\bar{n}=1.5$, $\bar{M}_n=27 \cdot 10^3$ (рассчитано по формуле $\eta=1.12 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.73}$ [10]), $\bar{M}_w=25 \cdot 10^3$, $\bar{M}_n=18 \cdot 10^3$, $\bar{M}_w=26 \cdot 10^3$ (все — по данным ГПХ), $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.45$ (условия синтеза: [стирол] = 6 моль/л; [стирол] : [Аl] = 400; 393 К; время 8 сут, растворитель — толуол). ПСА1 применяли в виде 0,15 м. раствора в толуоле, который хранили и дозировали из сосудов Шленка. ПК очищали вымораживанием из петролейного эфира при 253 К. Содержание активного кислорода 97,8%. ТБП (товарный продукт) перегоняли в вакууме. В работе использовали фракцию, полученную при 308 К/25 мм рт. ст., с n_D^{20} 1,3882 и содержанием активного кислорода 98%.

Методики проведения полимеризации и выделения блок-сополимеров из полимерной смеси содержатся в работе [3]. Полимеризацию проводили до 20% конверсии для исключения гель-эффекта, проявляющегося на более глубоких стадиях процесса при переходе системы к расслаиванию. Скорость рассчитывали из прямолинейных участков конверсионных кривых, не превышающих 10–15%. Среднее содержание стирола в блок-сополимере устанавливали с помощью ИК-спектроскопии на приборе UR-20. Состав рассчитывали по соотношению интенсивностей полос поглощения карбонильных групп (1730 см^{-1}) и фенильных ядер (1602 см^{-1}) [11].

Система ПСА1 — ПК. В качестве мономера был выбран MMA. Процесс изучен при 273 К. Установлено, что система ПСА1 — ПК эффективна только в присутствии сильного электронодонора, в качестве которого использовали пиридин. На рис. 1 представлены конверсионные кривые полимеризации MMA при различных отношениях [Ру] : [Аl], показывающие, что по мере увеличения отношения скорость процесса возрастает, достигая максимального значения при $[\text{Ру}] : [\text{Аl}] = 50$; дальнейший рост

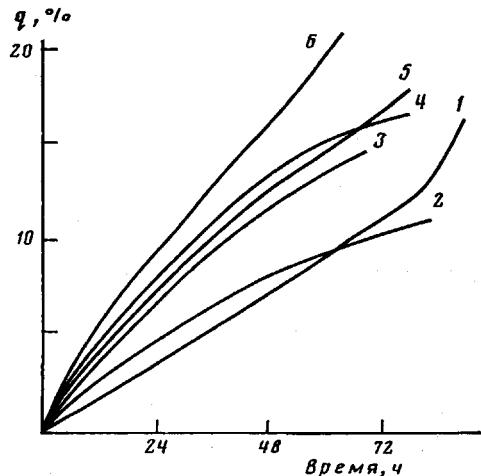


Рис. 1

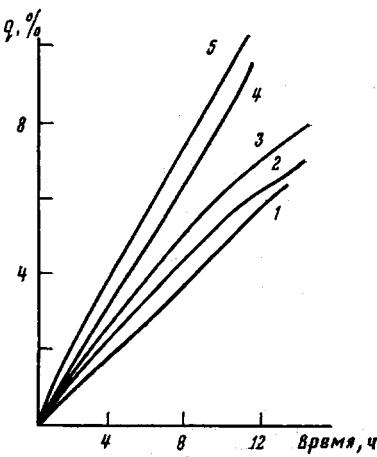


Рис. 3

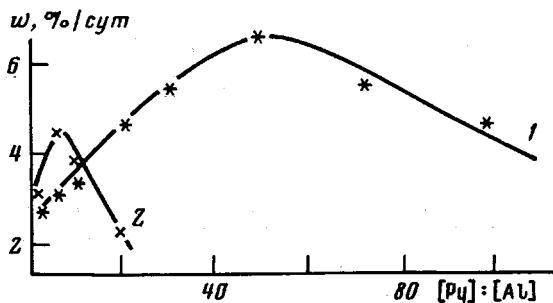


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии q от времени при полимеризации ММА с использованием системы PCAl — ПК при мольных отношениях $[Py] : [Al] = 0$ (1), 1 (2), 100 (3), 70 (4), 20 (5), 50 (6). Растворитель — толуол; $[Al] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[ПК] = 4 \cdot 10^{-2}$ [ММА] = 6 моль/л

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ММА от мольного отношения $[Py] : [Al]$ для систем PCAl — ПК (1) и PCAl — ПБ (2). $P_{pc} = 300$; 273 К

Рис. 3. Конверсионные кривые полимеризации ММА с использованием системы PCAl — ТБП. Мольное отношение $[Py] : [Al] = 5$ (1), 0 (2), 3 (3), 1 (4), 2 (5). Растворитель — толуол; $[Al] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[ТБП] = 4 \cdot 10^{-2}$, [ММА] = 4 моль/л

этого параметра вплоть до 100 приводит к монотонному падению скорости.

На рис. 2 показан характер зависимости скорости полимеризации от отношения $[Py] : [Al]$ для данной системы и изученной ранее системы PCAl — ПБ [3]. Наблюдающийся в обоих случаях экстремальный характер этой зависимости свидетельствует об однотипности сопоставляемых процессов. Его можно объяснить конкуренцией реакций PCAl с перекисью (преобладающей в интервале отношений $[Py] : [Al]$, отвечающем восходящему участку кривой) и с пиридином (доминирующей после экстремальной точки). Из этого следует, что взаимодействие ПК происходит с незакомплексованной формой PCAl, т. е. таким же образом, как в случае системы PCAl — ПБ. По-видимому, вследствие большей реакционной способности ПК по отношению к PCAl в сравнении с ПБ максимальная скорость в первом случае достигается лишь при отношении $[Py] : [Al]$, на порядок большем. Отсюда становится понятной причина меньшей активности системы PCAl — ПК по сравнению с системой на основе ПБ в отсутствие пиридина или в области малых отношений $[Py] : [Al]$, а именно до величины, равной ~ 15 (рис. 2); в этих условиях значительно преобладает реакция PCAl с ПК. Как видно из рис. 2, абсолютное значение

в точке экстремума для системы с ПК в 1,5 раза больше скорости, достигаемой в случае системы с ПБ. Большая активность системы на основе ПК позволяет реализовать процесс в области низких температур вплоть до 253 К.

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о достаточно высокой активности системы в низкотемпературных условиях, а также о повышении выхода блок-сополимеров и их характеристической вязкости с понижением температуры. Сложная зависимость скорости процесса от мольного отношения [Ру] : [Al] исключила возможность оценить порядки реакции по этим компонентам инициирующей системы. Из логарифмических зависимостей были рассчитаны порядки по перекиси и мономеру при условии сохранения отношения [Ру] : [Al] = 50; они составили 0,41 и 1,25 соответственно. Первая величина с достаточной степенью точности согласуется с ранее установленной для системы ПСА1 ($\bar{P}=30$) — ПБ [2].

Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что механизм полимеризации на системе ПСА1 — ПК аналогичен приведенному выше (реакции (1) — (4)). Возможность реализации процесса при низких температурах с участием изучаемой системы весьма важна для осуществления направленного синтеза блок-сополимеров трехблочной структуры типа АБА (здесь А — блок полистирола, Б — блок ПММА) за счет преувеличивающего в используемых условиях рекомбинационного механизма обрыва цепи, (реакция (5)), а также подавления реакции передачи цепи

Таблица 1

Полимеризация ММА под влиянием системы ПСА1 — ПК
 $[\text{ММА}] = 6$, $[\text{ПСА1}] = 0,5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{ПК}] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{Ру}] : [\text{Al}] = 20$;
 $[\eta]_{\text{ПС}} = 0,27$; растворитель — толуол)

T, K	Время, ч	q, %	Выход блок-сополимера, %	$[\eta]^*$, дл/г
273	70	16,9	23,4	0,98
253	81	15,3	30,0	1,18

* Измерена в хлороформе.

Таблица 2

Полимеризация ненасыщенных мономеров с использованием систем АОС — ТБП
 $([\eta]_{\text{ПС}} \text{ (из ПСА1)} = 0,27 \text{ дл/г}; \text{растворитель} — \text{толуол}; 313 \text{ K})$

Опыт, №	Условия полимеризации							Характеристика блок-сополимера	
	типа	мономер	инициатор			время, ч	q, %	выход, %	содержание стирила, % (ИК-спектроскопия)
			типа	с, моль/л	AОС				
1		MMA		7,5	AlEt ₃	5,0	4,0	15	Следы
2		Стирол		8,0	AlEt ₃	5,0	4,0	17	8,0
3		MMA		6,1	ПСА1	0,5	2,0	13	11,0
4			»	6,5	ПСА1	0,5	5,0	15	16,0
5 ***			»	6,0	ПСА1	0,5	4,0	70	14,0
6			»	6,0	ПСА1	0,25	4,0	29	22,5
7 ****			»	6,0	ПСА1	0,50	4,0	47	13,0
8			»	9,0	—	—	5,0	13	Нет
9		Стирол		8,0	—	—	4,0	17	1,7
10			»	8,0	—	—	—	17	1,3

* Измерена в хлороформе. ** Определено с помощью ГПХ. *** Температура опыта 293 K. **** $[\text{Ру}] : [\text{Al}] = 5$.

(реакции (7), (8)). Влияние условий процесса на структурные и ММ-характеристики блок-сополимеров, полученных на данной системе, описаны в работе [12].

Система PCAl — ТБП. Нами установлено, что сочетание AlEt_3 или PCAl и ТБП (подобно системам с ацильными перекисями или перкарбонатами) вызывает эффективную полимеризацию ненасыщенных мономеров при температуре ниже термического распада перекиси. В табл. 2 приведены данные по полимеризации стирола и MMA на системе АОС — ТБП, в которую для сравнения включены результаты, полученные на чистой перекиси или термически при 313 К. Особенность системы AlEt_3 — ТБП и ее отличие от системы с ацильной перекисью или перкарбонатом состоит в отсутствии инициирования с ее участием полимеризации полярных мономеров при одновременном проявлении активности в полимеризации неполярного мономера стирола даже без дополнительно введенного электронодонора (табл. 2, опыты 1, 2). В то же время система PCAl — ТБП с успехом вызывает полимеризацию MMA (табл. 2, опыты 3—6).

Результаты, полученные для систем на основе низкомолекулярных и высокомолекулярных АОС, можно интерпретировать как проявление способности ТБП к взаимодействию с указанными соединениями только в незакомплексованной форме. Очевидно, образование менее прочного комплекса между PCAl и MMA вследствие меньшей льюисовской кислотности стирильных производных Al по сравнению с AlR_3 не препятствует протеканию реакции между PCAl и ТБП. Процесс реализуется при 293—313 К с достаточно высокой скоростью. Однако несмотря на высокую активность системы, нами было отмечено и в этом случае влияние, оказываемое пиридином на кинетику процесса.

Из конверсионных кривых, приведенных на рис. 3, видно, что с введением пиридина скорость увеличивается, достигая максимального значения уже при мольном отношении $[\text{Py}]:[\text{Al}] = 2$. По-видимому, комплексообразующая способность мономера и его концентрация имеют большое значение в создании условий, обеспечивающих конкурентоспособность мономера по отношению к пиридину в реакции комплексообразования с PCAl. Рассчитанные порядки реакции по перекиси и мономеру в системе PCAl — ТБП — MMA составили 0,44 и 1,3 соответственно. Отклонение последней величины от единицы, по-видимому, обусловлено участием мономера в реакции комплексообразования на стадии инициирования. В табл. 2 обращает на себя внимание тот факт, что при варьировании концентрации перекиси в достаточно широком интервале увеличивается общий выход блок-сополимеров без заметного изменения характеристической вязкости и содержания в них стирола (опыты 3, 4).

На основании исследования ММ и структурных характеристик блок-сополимеров, полученных в системе PCAl — ТБП — MMA и описанных в работе [12], установлено их двублучное строение при повышенном содержании стирола (до 90%) и $M \sim 10^4$. Снижение температуры опыта, проведенного в сравнимых условиях, также не приводит к заметному увеличению ММ конечного продукта (табл. 2, опыт 5). Отсутствие влияния концентрации перекиси и температуры на ММ блок-сополимеров свидетельствует о преобладании в этих условиях реакции передачи на PCAl, характерной для полистирильных производных АОС и описанной в работе [9]. Подавление реакции передачи цепи в системе достигается снижением концентрации PCAl либо введением пиридина, что находит подтверждение в резком увеличении вязкости блок-сополимеров и снижении содержания стирола с изменением указанных параметров (табл. 2, опыты 6, 7).

Таким образом, можно полагать, что функция пиридина не ограничивается способностью к замедлению реакции между компонентами инициирующей системы за счет образования комплекса с PCAl, но и состоит в подавлении реакции передачи цепи вследствие отсутствия или ограничения возможности ее реализации через указанный комплекс. Этот вывод может быть отнесен ко всем изученным системам независимо от природы перекисного компонента. Полученные результаты дают возможность ис-

пользовать системы подобного типа для проведения направленного синтеза блок-сополимеров с заданной структурой и размерами каждого из блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миловская Е. Б., Замойская Л. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 300.
2. Замойская Л. В., Ганкина Э. С., Миловская Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1635.
3. Замойская Л. В., Миловская Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 1974; А. с. 520373 СССР // Б. И. 1978. № 31.
4. Milovskaya E. B., Zhuravleva T. G., Zamojskaya L. V. // J. Polymer Sci. C. 1967. № 16. P. 899.
5. Milovskaya E. B., Zamojskaya L. V., Vinogradova S. I. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6, № 12. P. 1589.
6. Замойская Л. В., Миловская Е. Б. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 4. С. 670.
7. Разуваев Г. А., Степовик Л. П., Додонов В. А., Нестеров Г. В. // Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. № 1. С. 123.
8. Milovskaya E. B., Kopp E. L., Mikhailicheva O. S., Denisov V. M., Koltzov A. I. // Polymer. 1972. V. 13. № 6. P. 288.
9. Замойская Л. В., Ганкина Э. С., Кеевер Е. Е., Миловская Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2773.
10. Bawn C., Freeman R., Kamallidin A. // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46. P. 1107.
11. ИК-спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ/Под ред. Чулаковского В. М. М., 1969. С. 22.
12. Нестеров В. В., Замойская Л. В., Красиков В. Д., Мартынова Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2561.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.VII.1985

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE PEROXIDE COMPOUND ON FORMATION OF BLOCK COPOLYMERS IN POLYSTYRYLALUMINUM — PEROXIDE — METHYL METHACRYLATE SYSTEM

Mart'yanova G. P., Zamoiskaya L. V.

Summary

The initiating systems of the polystyrylaluminium — dicyclohexyl peroxydicarbonato or di-*tert*-butyl peroxide type permit to synthesize PS — PMMA block copolymers via the radical polymerization at temperatures below the thermal decay of peroxides (253–313 K). The necessary condition is the presence of the electronodonor compound (pyridine) for regulation of the rate of the reaction between the initiating system components and depression of the chain transfer reaction. The conditions are formulated permitting to affect the MM and structure of block copolymer. Two-block structure is formed as a result of predomination of the chain termination because of disproportionation and chain transfer while the tri-block PS — PMMA — PS structure is formed as a result of recombination.