

Результаты, полученные нами, показывают, что электрическая прочность композиции больше, чем электрическая прочность ПКР-3. Поэтому поляризация образцов происходит при высоких напряженностях электрического поля и, следовательно, увеличивается инжекция зарядов в образец, а это приводит к увеличению величины ориентационной поляризации доменов. Отметим, что объемное сопротивление композиции $R_k \geq 10^{15}$ Ом·м больше объемного сопротивления пьезокерамики ПКР-3, а это существенно влияет на процесс стабилизации зарядов в образцах. Как нам кажется, кроме указанных факторов (количество инжектированных зарядов, их стабилизация) особую роль в ориентации доменов будет играть величина электрического поля на граничных слоях полимер-сегнетоэлектрик. Величина этого поля существенно будет зависеть от диэлектрической проницаемости $\epsilon_{гс}$ граничного слоя, предсказать которую пока невозможно. Однако можно полагать, что $\epsilon_{гс}$ будет намного меньше диэлектрической проницаемости ϵ_k керамики, и больше чем ϵ_m полимерной матрицы. Поэтому даже при одинаковой величине инжектированного заряда локальное поле на доменах в объеме композиции, обеспечивающее их поляризацию в ПКР-3, будет больше, чем в чистых пьезоэлектрических материалах.

Таким образом, можно предположить, что существенное увеличение значений d_{33} некоторых композиций, например полимер + ПКР-3, в основном определяется электронными процессами, развивающимися на граничных слоях, электрическими свойствами граничных слоев и молекулярной подвижностью макромолекул полимера в них, а также величиной ориентационной поляризации доменов в поле инжектированных зарядов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луцкейкин Г. А., Петров В. М. Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве. М.: Знание, 1981. 48 с.
2. Fukukawa T., Ishida K., Fukada E. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 7, p. 4904.
3. Шаггазтинский М. Г., Гусейнов Б. А., Курбанов М. К., Газарян Ю. Н., Гулиев А. О. Физика твердого тела, 1983, т. 25, № 12, с. 3722.
4. Луцкейкин Г. А., Петров В. М. В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов». М.: НИИТЭХИМ, 1981, с. 52.
5. Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1983. 154 с.

Поступила в редакцию
20.IX.1984

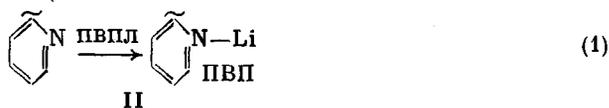
УДК 541.64:542.952

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ 2-ВИНИЛПИРИДИНА С ПОЛЯРНЫМИ МОНОМЕРАМИ В АНИОННЫХ СИСТЕМАХ

Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л.

Наши первые результаты по синтезу блок-сополимеров 2-винилпиридина (ВП) с акрилонитрилом (АН) под действием поли-2-винилпиридиллития (ПВПЛ) [1-3] были недавно дополнены данными, показывающими, что выдерживание свежеприготовленного ПВПЛ в толуоле при -20° обеспечивает 100%-ную конверсию АН на стадии блок-сополимеризации при -50° [4]. Без соблюдения этого условия предельная конверсия АН не превышает 75%. Качественно аналогичный эффект был установлен для ММА [5], однако, как следует из результатов

настоящей работы, природа агентов, действующих при полимеризации сопоставляемых мономеров, различна. Изменения, происходящие с ПВПЛ (I) при его выдерживании в указанном выше режиме, описывает реакция прививки [4, 5]



Необходимым условием создания системы повышенной эффективности для полимеризации АН является неполное превращение продукта I в II и образование модифицированного инициатора, которому приписана структура комплекса общего вида I-II [4, 5]. Количественное протекание реакции (1), достигаемое при комнатной температуре, приводит к утрате иницирующей активности системы по отношению к АН. На-

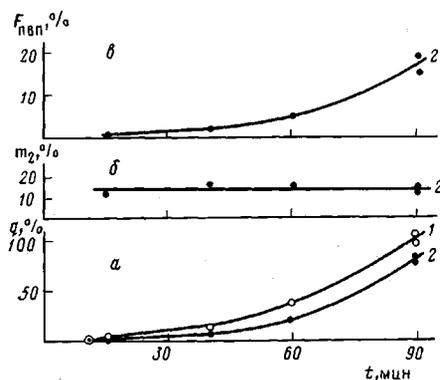


Рис. 1

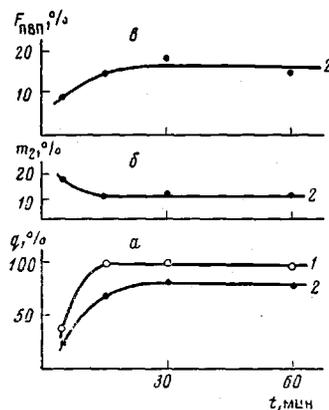


Рис. 2

Рис. 1. Влияние длительности выдерживания ПВПЛ при -20° на блок-сополимеризацию в системе ММА – ПВПЛ – толуол при -50° . a : 1 – суммарная конверсия ММА, 2 – из расчета на нерастворимую в спирте фракцию; b – содержание связанного ВП (m_2) в блок-сополимере; c – степень использования ПВП $F_{\text{ПВП}}$. [ММА] = 1 моль/л; длительность полимеризации 60 мин

Рис. 2. Кинетика полимеризации в системе ММА – ПВПЛ – толуол при -50° . a : 1 – суммарная конверсия ММА, 2 – из расчета на нерастворимую в спирте фракцию; b – содержание связанного ВП в блок-сополимере; c – степень использования ПВП. [ММА] = 1 моль/л; длительность выдерживания ПВПЛ при -20° 90 мин

против, в случае ММА та же система является эффективным инициатором.

Основное содержание настоящей работы составляют условия образования блок-сополимеров ВП – ММА. В нее также включены данные для некоторых других мономеров и соображения о механизме изученных процессов.

Подготовка толуола, ДМФА, АН и ВП и синтез n -бутиллития (БЛ) описаны в работах [1, 2]. ММА и стирол очищали по методикам [6] и [7] соответственно. Бутилакрилат (БА) и бутилметакрилат (БМА) подготавливали аналогично ММА. Пиридин перегоняли, сушили над гидридом кальция и далее переконденсировали на новую порцию гидрида кальция. Перед использованием пиридин переконденсировали. Используемые реагенты имели следующие характеристики: ВП: т. кип. 60° (2,1 кПа), d_4^{20} 0,976, n_D^{20} 1,5492; ММА: т. кип. 99° , d_4^{20} 0,936, n_D^{20} 1,412; БА: т. кип. $54^\circ/2,1$ кПа, d_4^{20} 0,914; БМА: т. кип. $62^\circ/1,72$ кПа, d_4^{20} 0,894, n_D^{20} 1,4221; АН: т. кип. $77,5^\circ$, d_4^{20} 0,797, n_D^{20} 1,3920; стирол: т. кип. $33^\circ/1,33$ кПа, d_4^{20} 0,906, n_D^{20} 1,5461; ДМФА: т. кип. 153° , d_4^{25} 0,945, n_D^{25} 1,4269; толуол: т. кип. $110,5^\circ$, d_4^{20} 0,870, n_D^{20} 1,4968. Синтез ПВПЛ и полимеризацию ММА, БА, БМА и АН проводили в ампулах с магнитной мешалкой под аргоном с помощью шприцевой методики [1, 4]. Для достижения 100%-ной конверсии ВП процесс проводили в две стадии: 10 мин при -90° и не менее

Таблица 1

Полимеризация в системе ММА – ПВПЛ – толуол при -50°
(Синтез ПВПЛ: [БЛ]=0,007, [ВП]=0,6 моль/л, длительность полимеризации ВП
10 мин при -90° и заданное время – при -20° . [ММА]=1,0 моль/л)

Опыт, №	ПВПЛ		Полимеризация ММА		Растворимый в спирте продукт блок-сополимеризации		
	длитель- ность выдержи- вания при -20°	$M \cdot 10^{-3}$	длитель- ность, мин	выход *, %	доля от общего выхода, %	состав ВП : ММА, вес. %	конверсия ММА, %
1	10	76	60	3	100	98 : 2	<1
2	15	93	60	8	85	84 : 19	2
3	40	90	60	28	82	83 : 17	7
4	60	83	60	52	75	73 : 27	18
5	90	80	5	53	66	83 : 17	10
6	90	80	15	95	55	68 : 32	30
7	90	80	30	88	35	—	—
8	90	80	60	87	38	65 : 35	19

* От общего количества взятых ПВПЛ и ММА.

Таблица 2

Полимеризация в системах акриловый мономер – ПВПЛ – толуол при -50°
(Синтез ПВПЛ: [ВП]=0,6 и [БЛ]=0,007 моль/л, длительность полимеризации
10 мин при -90° и заданное время при заданной температуре; концентрация
акрилового мономера 1 моль/л)

Опыт, №	ПВПЛ			Полимеризация акрилового моно- мера			Продукты блок-сополимеризации						
	условия выдержива- ния		$M \cdot 10^{-3}$	мономер	длительность, мин	выход *, %	растворимый в спирте			нерастворимый в спирте			суммарная кон- версия акрилового мономера, %
	длитель- ность, мин	T°					доля от общего выхода, %	состав ВП: акриловый мономер (вес. %)	конверсия акрилового мономера, %	доля от общего выхода, %	состав ВП: акриловый мономер (вес. %)	конверсия акрилового мономера, %	
1	90	-20	80	БА	60	46	100	87 : 13	12	0	—	—	12
2	90	-20	80	БМА	60	18	100	94 : 9	1,4	0	—	—	1,4
3 **	10	22	—	ММА	80	100	33	91 : 9	5	67	10 : 90	95	100
4 **	10	22	—	АН	5	—	—	—	—	—	—	—	—

* От общего количества взятых ПВПЛ и акрилового мономера.

** ПВПЛ плохо растворим в ДМФА, что не позволило измерить его характеристическую вяз-
кость.

2 мин при -20° . Степень использования ПВПЛ на образование блок-сополимера ВП – ММА определяли из отношения количества связанного ВП к взятому в реак-
цию. Для оценки относительного содержания ВП и ММА в БСП использовали анализ
на азот, контролируя его в отдельных случаях анализом на метоксигруппы.

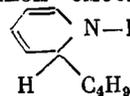
Блок-сополимер ВП – ММА выделяли обработкой продукта полимеризации спирт-
том. В растворимой фракции установлено содержание метоксигрупп. По-видимому,
эта фракция представляет собой смесь блок-сополимера с низким содержанием ММА
с гомополимером ВП, образовавшимся за счет не участвовавшего в реакции ПВПЛ.

Сополимер ВП – стирол синтезировали в массе под действием перекиси бензои-
ла (режим: 3 сут при 70°) и соотношения ВП : стирол = 20 : 80 (об. %). Продукт по-
лимеризации переосаждали спиртом из раствора в толуоле и сушили в вакууме.
По данным анализа на азот сополимер содержал 11,2 вес. % ВП. Металлирование
сополимера проводили в толуоле при 20° с помощью БЛ (длительность – сутки) из
расчета 1 моль БЛ на 7 молей звеньев ВП. При введении БЛ в раствор сополимера в
толуоле образуется гель, который сохраняется в течение всего периода реакции. Вве-

дение в реакционную смесь ДМФА из расчета 20 об.% к толуолу приводит к полной гомогенизации системы. Характеристическую вязкость БСП определяли в хлороформе при 25° [8], ПВП в ДМФА с добавлением хлористого лития (0,1 моль/л) при 25° и ММ ПВП рассчитывали по формуле $[\eta]=1,47 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,87}$ [9].

Результаты по полимеризации ММА под действием ПВПЛ, выдержанного при -20°, приведены на рис. 1 и 2 и дополнены данными таблиц 1 и 2, характеризующими синтез блок-сополимеров с различными мономерами. Как они показывают, эффективность образования блок-сополимера ВП-ММА повышается с увеличением продолжительности выдерживания ПВПЛ, причем, что особенно примечательно, исходный ПВПЛ практически не проявляет способности инициировать полимеризацию ММА в использованных условиях (рис. 1, а). Характеристическая вязкость получаемых блок-сополимеров, измеренная в равных условиях, значительно превышает эту величину для исходного ПВПЛ (0,3 и 0,8-1,4 соответственно), что свидетельствует о высокомолекулярном характере метилметакрилатной части цепи блок-сополимера. Постоянство состава блок-сополимеров, образующихся под действием ПВПЛ с различной длительностью выдерживания (рис. 1, б), свидетельствует об инициировании полимеризации ММА во всех случаях однотипными активными центрами. Повышение конверсии ММА с увеличением времени выдерживания ПВПЛ происходит лишь за счет возрастания числа активных центров, вывод о чем согласуется с данными о параллельном увеличении степени использования ПВПЛ (рис. 1, в). Поэтому для регулирования состава блок-сополимеров необходимо либо изменение исходных концентраций реагентов, либо обрыв процесса до полного исчерпания ММА.

Реальность второго из этих путей иллюстрируют данные, характеризующие начальную стадию блок-сополимеризации (рис. 2). Отсутствие инициирующей способности у свежеприготовленного ПВПЛ и активность выдержанного ПВПЛ приводят к заключению о том, что полимеризацию ММА в «состаренной» системе инициируют литийамидные соединения II. Мы попытались подтвердить этот вывод путем оценки инициирующей активности одного из простейших аналогов амида II, а именно продукта взаимодействия пиридина с БЛ. Эта реакция была изучена рядом авторов [10], которые показали наличие в реакционной смеси аддукта, легко образующегося при низких температурах:



выбранные условия (20°, пиридин как реакционная среда) не обеспечили полноты взаимодействия; независимо от его продолжительности (от 5 мин до 48 ч) в системе по данным газового анализа сохранялось ~35% неизрасходованного БЛ. Более подходящим для данной цели оказался продукт реакции БЛ с сополимером стирол-ВП, содержащим 11% ВП. В этом случае удалось достичь полного отсутствия БЛ в конечной реакционной смеси. Образование металлированного сополимера, по-видимому, протекающее по типу реакции (1), сопровождалось нарушением гомогенности системы, что устранялось введением ДМФА в количестве 1:2 к толуолу. Установлена инертность этой системы по отношению к АН и некоторая инициирующая активность — к ММА (конверсия ~7% при концентрации металлированных цепей 0,006 и ММА 1 моль/л). Инертность этой системы к АН является прямым указанием устойчивости связи Li-N в ДМФА, так как реакция между ДМФА и продуктом II привела бы к образованию алкоксида, который вызвал бы полимеризацию АН.

Различное отношение АН и ММА к литийамидным производным дигидропиридинового ряда — пассивность в первом случае и активность во втором — встречалось и в других системах. Так, системы типа $R_3Al-2,2'$ -дипиридил, начальные активные центры которых содержат

группировку >Al-N< , связанную с дигидропиридиновым циклом, инициируют полимеризацию метакрилатов и акрилатов, но инертны к АН [11]. Такую специфику АН можно приписать геометрии его промежуточных комплексов с указанными литийамидами, неблагоприятной для внедрения мономера в связь Mt-N , где Mt-Al или Li . Это исключает конформационные переходы, типичные для ММА. Затрудненность образования промежуточных комплексов в случае более объемных молекул БА и БМА может быть причиной чрезвычайно низкой эффективности полимеризации этих мономеров под действием «состаренного» ПВПЛ (табл. 2, опыты 1 и 2). Различие в характере инициирующей полимеризации АН или ММА связи (Li-N или Li-C) в состаренном ПВПЛ согласуется с результатами, полученными для ПВПЛ, выдержанного при $22^\circ 10$ мин. Этот ПВПЛ не полимеризует АН, но является эффективным инициатором полимеризации ММА, позволяющим доводить процесс до 100%-ной конверсии (табл. 2). Очевидно, что неактивность к АН обусловлена отсутствием связей Li-C , полностью перешедших в связи Li-N , что благоприятствует полимеризации ММА. Пассивность ММА к исходному ПВПЛ, вероятно, обусловлена существованием ПВПЛ в виде внутри- или межмолекулярных комплексов, содержащих координационные связи Li...N , сохраняющиеся в присутствии ММА, но расщепляющиеся под действием АН.

Изложенные выше результаты позволяют заключить, что механизм образования блок-сополимеров ВП — АН и ВП — ММА в изученных системах различен. В первом случае активными агентами являются живущие цепи, содержащие связи C-литий . Во втором — только модифицированные ПВП-цепи, содержащие связь N-литий .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бергер В., Штейнбрехер К., Адлер Х.-И., Красносельская И. Г., Любимова Г. В., Ерусалимский Б. Л. *Acta Polymerica*, 1983, В. 34, № 7, S. 396.
2. Красносельская И. Г., Туркова Л. Д., Штейнбрехер К., Ерусалимский Б. Л. *Высокомолек. соед. А*, 1984, т. 26, № 5, с. 1009.
3. Штейнбрехер К., Адлер Х.-И., Бергер В., Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. *Acta Polymerica*, 1985, В. 36, № 7, S. 374.
4. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. *Makromolek. Chem. Rapid Commun.*, 1985, В. 6, S. 191.
5. *Krasnosel'skaya I. G., Yerusalimskii B. L. Acta Polymerica*, 1986, В. 37, № 2, S. 72.
6. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л., Новинская Г. Н. *Высокомолек. соед. А*, 1974, т. 16, № 8, с. 1730.
7. Красносельская И. Г., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г., Ерусалимский Б. Л. *Высокомолек. соед. А*, 1977, т. 19, № 5, с. 999.
8. Chinai S. N., Mailack J. D., Resnik A. L., Samuels R. J. *J. Polymer Sci.*, 1955, v. 17, № 1, p. 391.
9. Arichi S., Matsuura H., Tanimoto Y., Murata H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, v. 39, № 3, p. 439.
10. Fraenkel G., Cooper J. C. *Tetrahedron Letters*, 1968, № 15, p. 1825.
11. Миловская Е. Б., Макарычев-Михайлов М. Н., Скворцович Э. П. *Высокомолек. соед. А*, 1975, т. 17, № 6, с. 1217.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.I.1986