

и в триплете, растянутом на 30–100%, должно начаться образование микротрещин, которые, зарождаясь в слоях ПЭНП, будут затем мигрировать к межслоевым границам. В конечном итоге эта миграция, по-видимому, приводит к разрушению центрального, более эластичного слоя ПП аналогично тому, как это наблюдалось ранее на примере разрушения триплетной системы из ударопрочного и обычного ПС [2].

Другой причиной рассматриваемого явления, наиболее ярко проявляющегося в процессе сдвигового деформирования триплета при 105° и более высокой температуре, вероятно, является воздействие на ПП расплава ПЭ. Расплав ПЭНП может проникать в дефектные участки ПП, затрудня员 залечивание микродефектов, образующихся на поверхности слоя ПП при растяжении или сдвиге и, как следствие, должен приводить к более быстрому разрушению триплетов по сравнению с ПП.

Представленные в настоящей работе результаты показывают, что в интервале плавления ПЭНП наблюдается разрушение ламинированных материалов на основе ПП и ПЭНП, как в случае растягивающих, так и в случае сдвиговых деформаций. Характерно, что при сдвиговом деформировании многослойных пленок между наковальнями Бриджмена разрушение наблюдается как в области предплавления ПЭНП, так и при более высоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси Т. 2/Пер. с англ. под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. 453 с.
2. Schrenk W. // Polymer Preprints. 1973. V. 14. P. 241.
3. Alfrey T. T., Gurnee E. F. // Polymer Engng Sci. 1969. V. 9. P. 400.
4. Ениколопян Н. С., Акопян Е. Л., Никольский В. Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 4. С. 889.
5. Ениколопян Н. С., Акопян Е. Л., Кечекьян А. С., Никольский В. Г., Стырикович Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2362.
6. Бриджмен П. В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М., 1955. 444 с.

Институт синтетических
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
12.11.90

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541.64 : 547.538.141

© 1991 г. В. А. Додонов, О. Ю. Чиняева, Д. Ф. Гришин

РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СТИРОЛ, ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМОЙ ТРИИЗОБУТИЛБОР – ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОКСИД

Инициирующая система триизобутилбор – элементоорганический пероксид способна регулировать состав сополимеров стирола с акрилонитрилом, акриловой и метакриловой кислотами, с метилметакрилатом и винилхлоридом. В широком интервале составов мономерных смесей образуются сополимеры постоянного состава с тенденцией к чередованию. Методом ЯМР обнаружено влияние предконцевого звена на рост цепи.

Низкотемпературные инициирующие системы на основе триалкилбора и элементоорганических пероксидов (ЭОП) способны эффективно инициировать полимеризацию некоторых виниловых мономеров [1] и проявляют избирательность по отношению к мономеру. Так, стирол в отличие от ряда (мет)акрилатов и винилхлорида практически не полимери-

зуется на указанных инициаторах. При полимеризации ММА добавки стирола в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, приводят к резкому уменьшению скорости процесса.

Учитывая такую избирательность системы к мономеру, а также то, что триалкилбор и ЭОП являются слабыми кислотами Льюиса, представляло интерес исследовать указанную систему как регулятор сополимеризации стирола с рядом мономеров. В качестве объектов исследования выбраны мономерные пары: стирол — акрилонитрил, стирол — акриловая кислота (АК), стирол — метакриловая кислота (МАК), стирол — винилиденхлорид (ВДХ), стирол — ММА. Из ЭОП использовали трет-бутилперокситриметилкремний (ТБПК), ди-трет-бутилперокситрифенилсульфурьму (ДПС) и трет-бутилперокситетрафенилсульфурьму (ТБПС).

Кинетику сополимеризации исследовали весовым и дилатометрическим методами [2], образцы готовили без доступа воздуха. Концентрация инициатора — $2 \cdot 10^{-3}$ моля/моль мономерной смеси. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением, доводили до постоянного веса. Анализ сополимеров проводили по прописям [2, 3]. Микроструктуру сополимеров определяли на основании ЯМР-спектров на приборе «Tesla BS-567». Соотношение триадных последовательностей определяли в соответствии с работой [4].

Сополимеризация изученных пар мономеров, за исключением пары стирол — ВДХ, протекает гомогенно во всем интервале составов. На рис. 1 представлены кривые состава сополимеров, полученных в присутствии инициатора триизобутилбор (ТББ)+ЭОП и для сравнения дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦК). По данным о составе рассчитаны относительные активности мономеров (табл. 1).

Как видно из табл. 1, во всех исследованных системах инициатор ТББ+ЭОП оказывает заметное влияние на состав сополимера. Его действие в большинстве случаев сводится к уменьшению содержания в сополимере мономера акцептора. Полагаем, что подобный ход кривых состава и изменение состава сополимера обусловлено изменением констант скоростей роста, что связано с изменением реакционной способности мономеров, а возможно, и макрорадикалов за счет комплексообразования с ТББ и ЭОП [5]. Комплексообразование приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле мономера, изменения его реакционную способность [6]. Можно допустить, что при сополимеризации стирола с мономером-акцептором при участии ТББ и ЭОП возможно последовательное присоединение к комплексно-связанному макрорадикалу молекул мономеров, активированных в комплексе [5]. В результате в широком интервале составов мономерных смесей состав сополимера постоянен и не зависит от соотношения мономеров в смеси.

Возможность комплексообразования макрорадикала с компонентами инициатора показана на примере ММА. В интервале температур 190–210 К спектры ЭПР метилметакрилатного макрорадикала в случае обычного пероксидного инициатора (ДЦК) и элементоорганического (ТББ+ +ЭОП) существенно различаются, что позволяет предположить наличие координационного взаимодействия между растущим макрорадикалом и компонентами инициирующей системы. Образование подобных комплексов с кислотами Льюиса отмечено и в работе [7].

Для более детального исследования влияния инициатора на состав сополимера была выбрана пара ММА — стирол. При соотношении мономеров 1 : 1 в данной системе наблюдается максимум начальной скорости сополимеризации, что свидетельствует в пользу механизма роста цепи, предложенного Хираи [8]. Зависимости начальных скоростей свидетельствуют также о том, что сополимеризация, инициированная ТББ, в присутствии ТБПС протекает на порядок быстрее, чем в отсутствие пероксида. В то же время при сополимеризации на ТББ без ЭОП в сополимере заметно увеличивается содержание ММА. Это хорошо согласуется с дан-

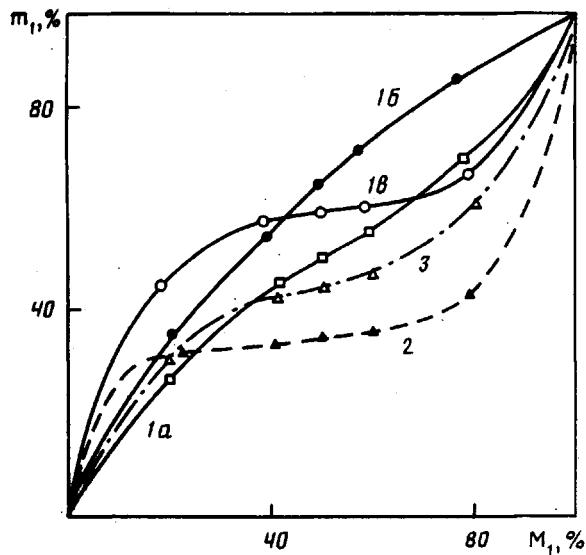


Рис. 1. Влияние инициатора на состав сополимеров СТ с акриловыми мономерами. 1 – ММА (а – инициатор ДЦК, б – инициатор ДЦК+ТББ, в – инициатор ТБПС+ТББ); 2 – АК, инициатор ТБПС+ТББ; 3 – АН, инициатор ДПС+ТББ. m_1 и M_1 – мольная доля стирола в сополимере и исходной смеси мономеров

ными по комплексно-радикальной сополимеризации в присутствии кислот Льюиса и позволяет предположить, что стирол входит в состав комплекса при участии пероксида. На возможность образования комплексов ЭОП с олефинами и стиролом указано в работе [9].

Наряду с комплексообразованием на соотношение элементарных констант роста цепи должен влиять эффект предконцевого звена. Для подтверждения этого предположения экспериментально было определено внутримолекулярное распределение звеньев в сополимере стирол – ММА и полученные результаты сопоставлены с расчетными величинами по относительным активностям. В табл. 2 приведены данные о соотношении триад, рассчитанных по модели предконцевого звена [6] и экспериментально найденные методом ЯМР высокого разрешения для 10%-ных растворов образцов при 60°.

Анализ приведенных данных показывает, что сополимеры, полученные на различных инициаторах, существенно различаются по микро-

Таблица 1

Эффективные константы сополимеризации стирола (M_1) с некоторыми виниловыми мономерами

Мономер	Инициатор	r_1	r_2
АК	ТББ + ТБПС	0,87	0,04
	ПБ	0,15	0,25
МАК	ТББ + ТБПС	0,27	0,03
	ПБ	0,15	0,7
АН	ТББ + ДПС	0,27	0,04
	ДЦК	0,4	0,04
ММА	ТББ + ТБПС	0,14	0,49
	ПБ	0,52	0,46
ВДХ	ТББ + ТБПК	1,0	0,08
	ДАК	1,85	0,08

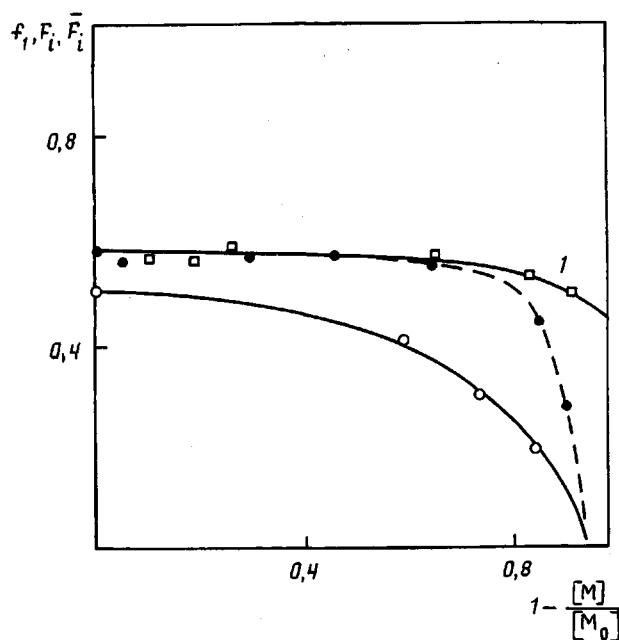


Рис. 2. Зависимость состава мономерной смеси f_i , мгновенного F_i и взвешенного состава \bar{F}_i от конверсии для сополимера стирол — MMA (f_0 , f_i , F_i , \bar{F}_i — мольные доли MMA); $f_{0i}=0,5$ — исходная, $r_1=0,49$, $r_2=0,14$; 1 — экспериментальные данные

структуре. Для сополимера, синтезированного с ДЦК, наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и экспериментально найденных долей триад. Однако для сополимера, полученного в присутствии ЭОП, расхождение экспериментальных и расчетных данных существенно, что свидетельствует о неприменимости схемы Майо — Льюиса в этих условиях. Соотношение триад, рассчитанное по значениям относительных активностей в соответствии с моделью предконцевого звена, показало, что уравнение Мерца — Алфрея — Голдингера значительно лучше описывает процесс сополимеризации. Однако из представленных данных видно, что влияние предконцевого звена не является единственным фактором, изменяющим состав сополимера. Эти данные еще раз свидетельствуют о

Таблица 2

Соотношение триад в ПМР-спектрах сополимера MMA — стирол
(Мольная доля MMA в сополимере 0,6)

Триада *	Мольная доля триад в сополимерах, синтезированных в присутствии инициаторов				
	ДЦК		ТВБ + ТВПС		
	эксперимент	расчетано по концевой модели	эксперимент	расчетано по концевой модели	расчетано по предконцевой модели
MMA	0,42	0,38	0,43	0,24	0,17
CMM	0,37	0,33	0,62	0,33	0,43
CMC	0,21	0,29	0,25	0,43	0,50

* В триадах М — MMA, С — стирол.

том, что значительный вклад в изменение относительных активностей мономеров вносит комплексообразование между мономером и инициатором, а также инициатором и макрорадикалом.

Данные о зависимости мгновенного и валового состава сополимеров MMA – стирол от глубины превращения свидетельствуют о том, что при сополимеризации в присутствии ДЦК на глубоких стадиях превращений сополимер обогащен MMA, что указывает на неоднородность сополимера. Инициирование системой ТББ+ЭОП приводит к образованию сополимера с более узким распределением фракций по составу (рис. 2).

Таким образом, системы ТББ+ЭОП не только являются эффективными низкотемпературными инициаторами, но и одновременно выступают регуляторами состава сополимеров стирола с виниловыми мономерами.

Авторы выражают признательность Н. Н. Баженовой за участие в проведении некоторых экспериментов и обсуждении результатов, а также Ю. А. Курскому за анализ сополимеров стирол – MMA методом ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рazuваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
2. Практикум по химии и физике полимеров. М., 1990. С. 58.
3. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., 1988. С. 303.
4. Hirai H., Tanabe T., Kainum H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 203.
5. Фурукава Дж. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2591.
6. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков В. П. // Комплексно-радикальная сополимеризация. М., 1987. С. 256.
7. Зубов В. П., Голубев В. Б., Валуев Л. И. // Высокомолек соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 2689.
8. Ikegami T., Hirai H. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 1. P. 195.
9. Курский Ю. А., Кабанова Е. Г., Яблокова Н. В. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 8. С. 1206.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию:
13.11.90