

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 33

1991

№ 8

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 542.952

© 1991 г. С. И. Кучанов, А. В. Оленин

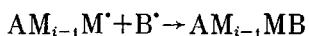
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНИФЕРТЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННО ОДНОРОДНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Известно, что в ходе радикальной сополимеризации мономеров, различающихся константами сополимеризации ($r_1 \neq r_2$), соотношение концентраций сомономеров меняется из-за преимущественного расходования более активного сомономера. При использовании традиционных инициаторов (перекиси, азосоединения и т. п.) время жизни реакционной цепи обычно гораздо меньше времени полупревращения мономера. Поэтому по ходу процесса в системе образуются макромолекулы, различающиеся химическим составом, т. е. накапливающийся сополимер оказывается композиционно неоднородным. Различия в составе макромолекул часто обуславливают их термодинамическую несовместимость. Тогда продукты сополимеризации непрозрачны, неоднородны и, как правило, обладают пониженными эксплуатационными характеристиками [1].

В последнее десятилетие внимание исследователей привлекли радикальные инициаторы нового типа — инифертеры [2]. Характерная особенность инифертера состоит в том, что только один из двух типов радикалов (A' и B'), образующихся при его термо- или фотораспаде, присоединяется к мономеру и начинает реакцию роста цепи



Радикалы B' менее активны, поэтому они преимущественно рекомбинируют с растущими радикалами, временно обрывая кинетическую цепь



Концевая группа — MB может вновь диссоциировать на радикалы



после чего рост данной цепи продолжается и т. д. Следовательно, в условиях, когда время полураспада инифертера гораздо меньше времени полу-превращения мономера, продолжительность ступенчатого формирования каждой макромолекулы практически соответствует общей продолжительности полимеризации.

Мы, насколько нам известно, впервые отметили, что в таком случае изменение отношения концентраций сомономеров в реакционной системе, происходящее в ходе реакции, не должно привести к получению композиционно неоднородных макромолекул. Состав каждой растущей цепи по мере ее удлинения (или, что то же, с ростом степени превращения) будет

меняться сходным образом в соответствии с изменением состава реакционной смеси (градиентный сополимер) и в конечном счете окажется примерно одинаковым. Изменение состава цепи в направлении от ее начального звена к концевому будет отражать на молекулярном уровне упомянутую выше эволюцию реакционной системы.

Справедливость высказанных соображений иллюстрируется двумя типичными примерами. При обычной радикальной сополимеризации в системе стирол — метилакрилат ($r_1=0,75\pm 0,03$, $r_2=0,18\pm 0,02$ [3] и стирол — акрилонитрил ($r_1=0,38\pm 0,03$, $r_2=0,05\pm 0,02$ [3]), взятых в исходном мольном соотношении 1 : 4, в массе образуются непрозрачные сильно замутненные блоки. Мы убедились в этом, поставив контрольные эксперименты с использованием в качестве термоинициатора ДАК при 80°. Совершенно иной результат получается при использовании инифертеров. Сополимеризация в массе в системах стирол — метилакрилат — бензилдитиокарбамат (БТК) ([стирол] : [метилакрилат] = 1 : 4, [БТК] = 10^{-1} моль/л, фотоинициирование $\lambda=365$ нм, степень конверсии 98%, 25°), стирол — метилакрилат — N,N,N',N'-тетраэтилтиуродисульфид (ТДС) (стирол : метилакрилат = 1 : 4, [ТДС] = 10^{-3} моль/л, термоинициирование, 80°, степень конверсии 84%) и стирол — акрилонитрил — ТДС ([стирол] : [акрилонитрил] = 1 : 4, [ТДС] = $10^{-3}-10^{-2}$ моль/л, термоинициирование, 80–130°, степень конверсии 82–94%) приводит к получению прозрачных однородных полимерных блоков.

Предложенный принцип получения композиционно однородных бинарных градиентных сополимеров может быть распространен на сополимеризацию любого числа сомономеров.

Авторы выражают глубокую благодарность В. А. Кабанову за обсуждение работы при ее постановке и выполнении, а также за вклад в интерпретацию результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hendy R. N. // Amer. Chem. Soc. Advances Chem. Ser. 1975. V. 142. P. 115.
2. Otsu T., Yoshida M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 127.
3. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1967. P. 11, 236.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
26.04.91