

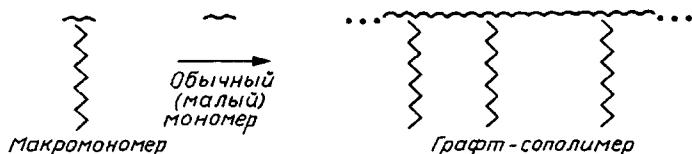
© 1992 г. Ю. Д. ШИБАНОВ, Г. Н. АРХИПОВИЧ, С. Т. СОСНОВСКИ

## НОВЫЕ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРЫ С КРИСТАЛЛИЗУЮЩИМСЯ ПОЛИЭФИРНЫМ БЛОКОМ

Графт-сополимеры, полученные радикальной сополимеризацией бутилакрилата с макромономерами поли- $\beta$ -пропиолактона, содержащими концевую метакрилатную группу, исследованы методами ДСК и составного резонансного спектрального анализа. Показано, что свойства термоэластопласта, проявляемые материалом, являются следствием фазового разделения за счет кристаллизации полиэфирных боковых цепей.

Интерес к синтезу графт-сополимеров с использованием макромономеров, т. е. монофункциональных олигомерных молекул с концевой группой, способной к реакциям роста цепи, не в последнюю очередь обусловлен тем, что это — удобный путь к материалам, обладающим свойствами термоэластопластов. Наличие у материала свойств термоэластопласта обычно связывают с фазовым разделением, возникающим в результате введения в высокоэластическую матрицу фрагментов, которые в области нормальных температур образуют стеклообразную или кристаллическую фазу.

Возможны различные варианты дизайна графт-сополимеров, однако с точки зрения синтеза представляется более удобным в качестве основных выбрать макроцепи, которые образуют высокоэластическую матрицу, а фрагменты, способные к образованию стеклообразной или кристаллической фазы, ввести в виде боковых цепей макромономеров



В отличие от блок-сополимеров [1, 2] физико-механическое поведение графт-сополимеров, полученных через макромономеры, исследовано лишь фрагментарно, что, видимо, связано с относительной новизной этих объектов. Как правило [3], ставится цель на некоторых деформационных характеристиках проиллюстрировать наличие у материала свойств термоэластопласта. В настоящей работе на примере графт-сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией бутилакрилата с макромономерами поли- $\beta$ -пропиолактона [4, 5], мы стремились более детально исследовать эти материалы и природу проявляемых ими свойств.

Характеристики сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией бутилакрилата с макромономерами поли- $\beta$ -пропиолактона, содержащими концевую метакрилатную группу, приведены в табл. 1. Образцы для измерений готовили из 10%-ного раствора в хлороформе путем испарения растворителя на воздухе при комнатной температуре с последующим вакуумированием.

Фазовые и релаксационные переходы изучали методом ДСК на установке «Setaram-DSC-11» при скорости нагревания 5 К/мин. Релаксационные переходы изучали также на низкочастотной акустической установке методом резонансного составного стержня [6]. Скорость нагревания составляла ~2 К/мин. Резонансная частота изменялась в пределах от 20 до 250 Гц. Степень кристалличности рассчитывали как отношение измерен-

ной теплоты плавления к теплоте плавления полностью кристаллического поли- $\beta$ -пропиолактона, которая была принята равной 126 Дж/г [7].

Деформационные характеристики (прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве) измеряли на приборе при скорости растяжения 5 мм/мин ( $25^\circ$ ).

Для ДСК-термограмм при нагревании для всех образцов характерно наличие эндотермического скачка теплоемкости, соответствующего переходу из стеклообразного состояния в высокоэластическое, и эндотермического пика плавления кристаллической полизэфирной фазы.

Для каждого из образцов наблюдается один переход, соответствующий температуре стеклования. Температура стеклования (ДСК) и плавления несколько возрастают с увеличением содержания поли- $\beta$ -пропиолактона в сополимере (рис. 1). Степени кристалличности так же растут с увеличением содержания поли- $\beta$ -пропиолактона (рис. 2), что является вполне естественным [1].

#### Состав граfft-сополимеров поли- $\beta$ -пропиолактона с бутилакрилатом и их механические свойства

Образец, №	ММ граfft-поли- $\beta$ -пропиолактона	ММ сополимера	Содержание поли- $\beta$ -пропиолактона, мас. %	Среднее число граfftов поли- $\beta$ -пропиолактона	Прочность и относительное удлинение при разрыве	
					$\sigma \cdot 10^{-3}$ , Па	$\epsilon$ , %
1	7000	33 900	69	3,36	1,20	380
2		26 000	77	2,93	1,40	220
3		37 000	46	2,42	0,60	390
4	12 000	30 100	67	1,65	1,10	280
5		52 000	67	2,85	1,10	200
6		51 500	65	2,75	1,30	240
7	15 500	38 800	63	1,52	1,20	310
8		34 500	80	1,70	1,20	210
9		58 100	47	1,74	0,50	340

Большой разброс экспериментальных точек, очевидно, связан с тем, что степень кристалличности образцов определяется не только содержанием поли- $\beta$ -пропиолактона, но и составом сополимера (табл. 1), т. е. средним числом граfftов поли- $\beta$ -пропиолактона на молекулу, а также молекулярными массами гибкого и кристаллизующегося блоков и их соотношением. К сожалению, имеющийся набор образцов не дает достаточно широкой вариации упомянутых параметров, поэтому надежно проанализировать их влияние на степень кристалличности сополимера трудно. Заметим, тем не менее, что уменьшение степени кристалличности при наиболее высоких концентрациях поли- $\beta$ -пропиолактона (образец 8), видимо, может быть связано с уменьшением длины блоков поли-бутилакрилата между граffтами поли- $\beta$ -пропиолактона, что затрудняет образование кристаллической фазы (такие эффекты известны для блок-сополимеров). Действительно, из данных табл. 1 легко рассчитать, что в данном случае отношение длины блока поли-бутилакрилата между граffтами к длине граffта поли- $\beta$ -пропиолактона является наименьшим во всем наборе образцов.

Различия в степени кристалличности гомополимеров поли- $\beta$ -пропиолактона (рис. 2, точки 1 и 2), связаны с различиями в их структуре и не являются неожиданными: точка 1 – линейный гомополимер  $\beta$ -пропиолактона, полученный в результате спонтанной полимеризации, точка 2 – го-

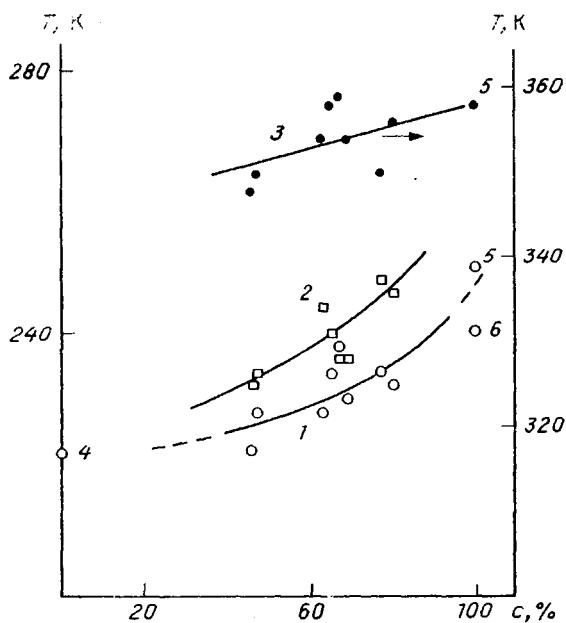


Рис. 1. Зависимости температуры стеклования (1),  $\alpha$ -релаксации (2) и плавления (3) сополимера от содержания поли- $\beta$ -пропиолактона: 1, 3 - ДСК; 2 - акустический метод; 4-6 - соответствующие температуры для гомополимеров бутилакрилата,  $\beta$ -пропиолактона и макромономера с  $M=7000$

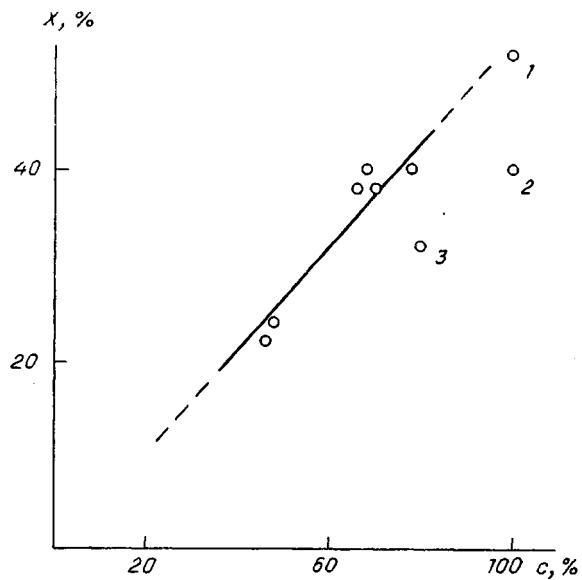


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности  $X$  от содержания поли- $\beta$ -пропиолактона: 1, 2 - соответствующие температуры для гомополимеров бутилакрилата и  $\beta$ -пропиолактона, 3 - образец 8

мополимер макромономера с  $M=7,0 \cdot 10^4$ , полученный в тех же условиях, что и образцы в табл. 1, и имеющий гребнеобразную структуру.

Отметим также, что оценка параметра растворимости для поли-ПЛ по Смоллу и Ван-Кревелену приводит к значениям соответственно 21,9 и 19,8 МДж<sup>1/2</sup>м<sup>-3/2</sup>, близким к параметру растворимости для поли-бутилакрилата (18,0–18,6 МДж<sup>1/2</sup>м<sup>-3/2</sup>) [8], т. е. совместимость компонентов в аморфной фазе, возможна.

Помимо данных о степени кристалличности и температурах фазовых переходов важную информацию для анализа вязкоупругого поведения сополимера содержат данные по акустической релаксации. Зависимости акустических параметров (динамического модуля упругости  $E$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$ ) сополимера обнаруживают одну область релаксации ( $\alpha$ -релаксацию), соответствующую переходу из стеклообразного состояния в высокоэластическое (рис. 3).

Для сополимера с числом граffтов поли- $\beta$ -пропиолактона на молекулу  $\geq 3$  (образцы 1 и 2) следует отметить значительное уширение пика  $\tan \delta$ , т. е. значительное расширение температурного интервала стеклования. Это может быть связано с тем, что при увеличении числа граffтов в аморфной фазе появляется больше проходных цепей и зацепленных петель, что должно приводить к расширению спектра релаксации.

Подчеркнем, что обсуждаемая нами здесь  $\alpha$ -релаксация и переход через температуру стеклования (ДСК) по физическому смыслу суть один и тот же процесс, измеряемый различными методами и на разных частотах (рис. 1). Таким образом, данные по акустической релаксации и ДСК подтверждают существование одной кристаллической фазы поли- $\beta$ -пропиолактона и одной аморфной фазы, в которой компоненты, по-видимому, совместимы.

Проследим связь акустических характеристик со степенью кристалличности образцов. При температурах выше области  $\alpha$ -релаксации модуль упругости сополимера линейно зависит от степени кристалличности (рис. 4, а), что характерно для частично кристаллических гомополимеров. Но в отличие от гомополимеров, для которых модуль стремится к модулю аморфной фазы при нулевой степени кристалличности [9], в случае сополимеров значение модуля экстраполируется в нуль при некотором пороговом значении степени кристалличности (~20%).

Однако с точки зрения целей настоящей работы принципиален другой момент, а именно, масштаб изменений модуля с изменением степени кристалличности, свидетельствующий об усиливающем действии кристаллических доменов поли- $\beta$ -пропиолактона. Видно, что увеличение степени кристалличности сополимера примерно с 25 до 40% приводит к резкому (на порядок) возрастанию модуля до значений, характерных для типичных термозластопластов. Таким образом, именно кристаллическая фаза поли- $\beta$ -пропиолактона придает материалу измеренные механические свойства.

Интересно отметить, что значения скачка модуля при стекловании  $\Delta E$ , определяемое графической процедурой, описанной в работе [6], проходят через максимум при степени кристалличности образцов около 37% (рис. 4). Столь необычная по сравнению с кристаллическими гомополимерами зависимость, возможно, связана с перестройкой морфологии при указанной степени кристалличности. Косвенно это подтверждается тем, что поле образца в скрещенных поляронах в данном случае наиболее однородно.

Рассматриваемые граffт-сополимеры демонстрируют прочностные характеристики (табл. 1) на уровне типичных термозластопластов. Они уступают аморфным полибутадиен-полистирольным блок-сополимерам,

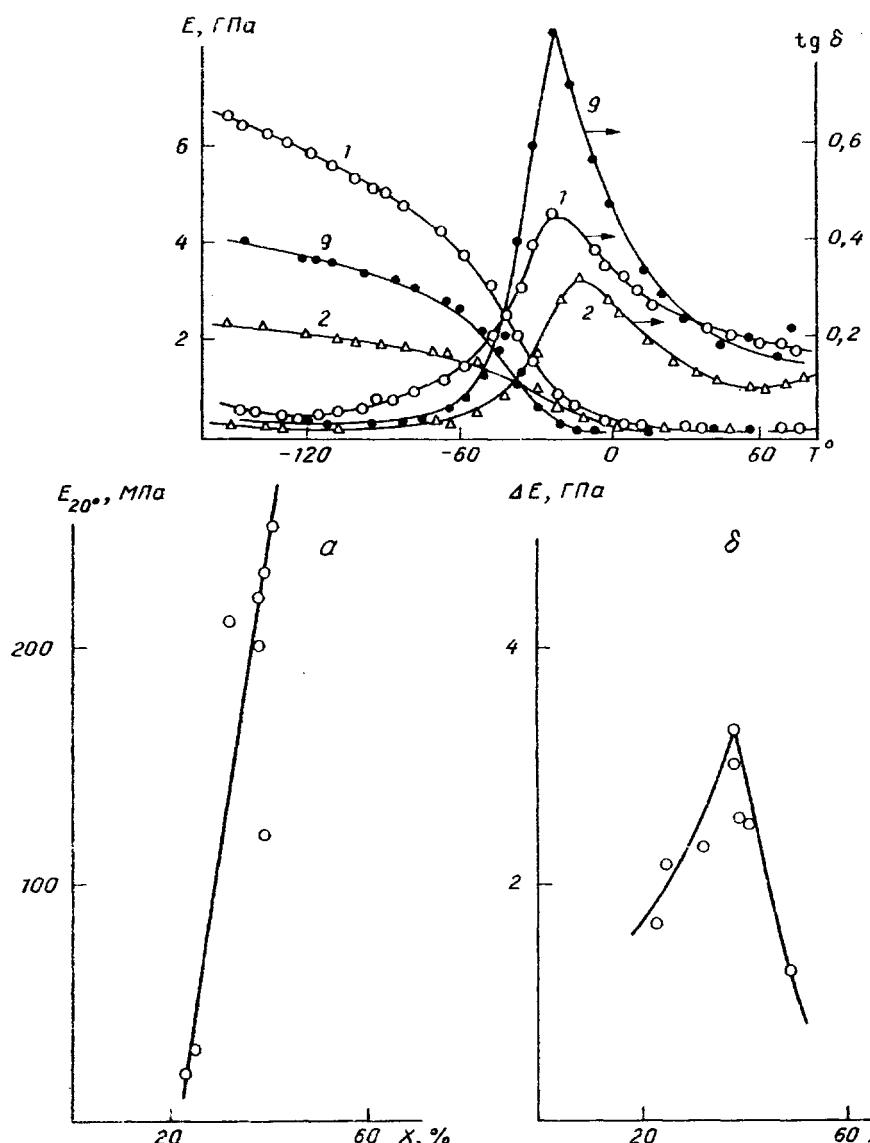


Рис. 3. Типичные температурные зависимости динамического модуля упругости  $E$  и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  образцов сополимера. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 4. Зависимости динамического модуля упругости  $E$  при температуре выше  $\alpha$ -релаксации (а) и скачка модуля  $\Delta E$  при стекловании (б) от степени кристалличности сополимера

но приближаются к блок-сополимерам полибутилентерефталата с кристаллизующимся полiamидным блоком.

Таким образом, в работе показано, что новые граffт-сополимеры на основе бутилакрилата и поли- $\beta$ -пропиолактона, полученные с использованием макромономеров, действительно обладают свойствами термоэластопластов. Эти свойства являются следствием фазового разделения за счет кристаллизации полиэфирных боковых цепей поли- $\beta$ -пропиолактона и проявляются в приемлемом для эксплуатации интервале температур. Из исследованных образцов наибольший интерес, по нашему мнению, представляют сополимеры с содержанием  $\beta$ -пропиолактона около 70%, их молекулярной массой макромономеров порядка  $7.0 \cdot 10^5$  и средним числом граffтов поли- $\beta$ -пропиолактона на молекуле СПЛ  $\geq 3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980.
2. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 10. С. 1713.
3. Schulz G. O., Milkovich R. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 4773.
4. Архипович Г. Н., Сосновски Ст., Сломковски Ст., Пенчек Ст., Казанский К. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1119.
5. Sosnowski S., Słomkowski S., Penček S., Arkhipovich G. N., Kazanskii K. S. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 6. P. 1344.
6. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 464.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М., 1982.
8. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.
9. Boyd R. H. // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 323.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова, Москва  
Институт химической физики  
им. Н. Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва  
Центр молекулярных и макромолекулярных исследований  
Польской Академии наук, Людзь.

Поступила в редакцию  
11.11.91

УДК 541(64+127) : 542.952

© 1992 г. Н. У. АЛИЕВ, О. Ш. КУРМАНАЛИЕВ, Е. М. ШАЙХУТДИНОВ

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА-4

Изучена радикальная полимеризация индивидуальных геометрических изомеров 1,2,5- trimethyl-4-vinylazetidinylpyridol-4 в метаноле и ДМФА: определены порядки реакции по мономеру и инициатору, основные кинетические и энергетические параметры данного процесса. Пространственная ориентация реакционноспособного центра и природа реакционной среды существенно влияют на реакционную активность молекул мономера: установлено возрастание общей скорости полимеризации независимо от природы среды и температуры в ряду  $\alpha$ -изомер <  $\gamma$ -изомер <  $\beta$ -изомер.

Известно [1], что 1,2,5- trimethyl-4-vinylazetidinylpyridol-4 (I) представляет собой смесь индивидуальных геометрических изомеров. Данные элементного анализа и физико-химические характеристики стереоизомеров I приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные элементного анализа и физико-химические характеристики  
стереоизомеров I и их гидрохлоридов

Изомер	Выход %	$R_f^{**}$	$T_{\text{пл.}}$ K	$d_4^{20}$ , g/cm <sup>3</sup>	Диполь- ный мо- мент, $D^{***}$	С			Н			Гидрохлориды		
						Вычислено, %	Найдено, %		Вычислено, %	Найдено, %	Вычислено, %	$T_{\text{пл.}}$ K	$d_4^{20}$ , g/cm <sup>3</sup>	
$\alpha$	55,4	0,59	355–350	1,0183	0,729	74,56	9,90	7,24	74,55	9,89	7,21	514–515	1,0642	
$\beta$	31,9	0,27	369–370	1,0214	2,059	74,56	9,90	7,24	74,58	9,88	7,22	443–445	1,0827	
$\gamma$	6,25	0,43	385–380	1,0091	1,125	74,56	9,90	7,24	74,60	9,91	7,18	466–468	1,0724	

\* Кроме того, получают ~6,5% неразделенной смеси [5].

\*\* Найдена на пластинке «Silufol UV-254», злюют хлороформ, насыщенный аммиаком; метанол при соотношении 9,5 : 0,5 (по объему); проявитель вод.

\*\*\* Определены с помощью квантовохимических расчетов методом ССП МО ЛКАО в приближении МЧПДП/3 на ЭВМ ЕС-1061.