

УДК 541.64:547(313.1+315.2)

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С АЦЕТИЛЕНОМ В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 1997 г. Г. П. Белов\*, Д. Г. Белов\*, Н. Г. Василенко\*\*, А. М. Музаров\*\*,  
Д. К. Поляков\*\*\*, А. В. Ребров\*\*\*, Н. П. Бессонова\*\*\*,  
Е. В. Конюхова\*\*\*, А. Н. Озерин\*\*

\* Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

\*\* Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*\* Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 28.02.96 г.  
Принята в печать 28.03.96 г.

Подобраны условия проведения прививочной полимеризации стирола и олигодиметилсилоксана к сополимеру этилена с ацетиленом, содержащему протяженные системы сопряженных двойных связей. Изучение микрофазового состава полученных привитых сополимеров методами РСА и ДСК показало, что при содержании прививаемого компонента более 30 мол. % взаимное влияние блоков является минимальным и значительной аморфизации аморфно-кристаллической структуры исходного сополимера при прививке не происходит.

Проблема контроля и регулирования микрофазовой структуры многокомпонентных полимерных систем остается актуальной задачей современного полимерного материаловедения. В частности, для смесевых полимерных систем требуется как правило обеспечить определенный уровень совместимости компонентов смеси для получения требуемого баланса эксплуатационных свойств. Обычно эта задача решается посредством введения в систему или создания в ней областей микрофаз, имеющих средство к обоим компонентам смеси. Классическим совмещающим компонентом является дублок-сополимер [1], один из блоков которого идентичен или смешивается с одним из компонентов смеси, а второй – с другим. Такие блок-сополимеры выступают в роли макромолекулярных эмульгаторов, обеспечивая ковалентное связывание компонентов через межфазную границу раздела. Для этих же целей широко используют привитые сополимеры [2], полиблок-сополимеры [3] и взаиморастворимые компоненты [4].

В рамках решения задачи конструирования новых эффективно действующих совмещающих и(или) модифицирующих компонентов и добавок для смесевых полимерных систем большой инте-

рес представляет морфологическая конструкция блок-сополимера, описанная в работе [5] и названная авторами структурой типа “ершика для мытья бутылок” (bottlebrush), представляющая собой длинную линейную макромолекулу, на концах которой размещены блоки гребнеобразного полимера.

Для реализации описываемой макромолекулярной конструкции в варианте гребнеобразного полиблок-сополимера перспективной синтетической схемой может являться прививочная полимеризация модифицирующего компонента на блок-сополимер этилена с ацетиленом [6, 7], содержащий функциональные блоки сопряженных двойных связей в линейной цепи и обеспечивающий тем самым блочный, а не статистический характер распределения прививаемого гомополимера или макромономера по цепи.

Цель настоящей работы – изучение возможности использования сополимеров этилена с ацетиленом в качестве функциональной матрицы для получения привитых сополимеров.

После предварительного анализа и экспериментальной проверки ряда возможных синтетических вариантов присоединения различных модифицирующих компонентов по системе сопряженных двойных связей в качестве основных были выбраны два, обеспечивающие высокий выход

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18602).

привитого сополимера: радикально инициированное присоединение стирола (метод I) и прививка олигомерных ПДМС-блоков по схеме реакции гидросилирования (метод II).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сополимеров этилена с ацетиленом (СЭА) осуществляли в присутствии металлоорганических соединений типа катализаторов Циглера–Натта [6, 7]. В реакциях использовали насcentные порошки. Содержание двойных связей определяли методом озонолиза.

Сополимеризацию предварительно осушенного над  $\text{CaH}_2$  стирола и СЭА проводили в растворе толуола или ксилола 3%-ной концентрации в бескислородных условиях в присутствии 1–2.5 мас. % перекиси бензоила при 50–150°C. Контроль за ходом реакции осуществляли по обесцвечиванию СЭА. По окончании реакции возможный гомополимер стирола экстрагировали растворителем.

Гидридсодержащий олигодиметилсилоксановый макромономер синтезировали взаимодействием 35 г (0.16 моля) гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦС) и 45 мл 0.21 N раствора бутиллития в 50%-ном растворе гексана в присутствии тетрагидрофурана и в безводных условиях. За ходом реакции следили по исчезновению ГМЦС в реакционной массе с использованием газовой хроматографии. По окончании реакции добавляли к раствору избыток диметилхлорсилана. После перемешивания в течение 1 ч осадок хлористого лития отфильтровывали, из раствора удаляли все летучие компоненты. Полученный монофункциональный олигомер анализировали методами ГПХ, ЯМР и ИК-спектроскопии.

Реакцию полиприсоединения СЭА и синтезированного полидиметилсилоксана проводили в 1%-ном растворе декана в безводных условиях при 160–170°C в присутствии платинового катализатора в течение 24 ч. Полученный сополимер СЭА–ПДМС высаживали из раствора этанолом. Возможный гомополимер ПДМС экстрагировали гексаном. Содержание силоксанового компонента определяли по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа.

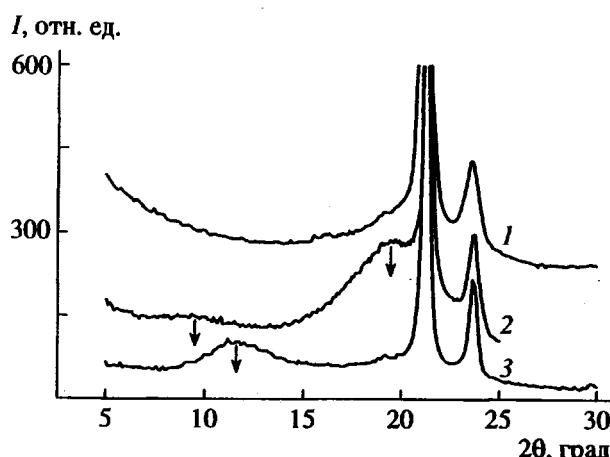
Количественный состав сополимеров определяли с помощью ИК-спектрофотометров "Perkin-Elmer 1710" и "Specord M-80", а также по данным элементного анализа. Для характеристики теплофизических свойств материалов использовали микрокалориметры "Perkin-Elmer DSC-7" и "Mettler DSC-30". Рентгенограммы образцов регистрировали с помощью отечественного дифрактометра ДРОН-УМ1 на  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучении. Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в смеси вода–этанол.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошкообразные продукты синтеза сополимеров этилена и ацетиlena растворимы, что позволяет считать их действительно сополимерами, а не простой механической смесью ПЭ с нерастворимым полиацетиленом. Насcentные порошки СЭА интенсивно окрашены от светло-голубого до темно-синего цвета в зависимости от содержания ацетиленовых фрагментов. В настоящей работе использовали два типа исходных СЭА, отличающихся содержанием двойных связей в сополимере, определенных методом озонолиза:  $1.2 \times 10^{-4}$  моль/г для процесса сополимеризации со стиролом (метод I) и  $2.5 \times 10^{-4}$  моль/г для процесса сополимеризации с олигодиметилсилоксаном (метод II). Образцы имели светло-голубую и глубокую синюю окраску соответственно, что свидетельствовало о наличии в них достаточно длинных последовательностей сопряженных двойных связей. Кристаллическая структура и некоторые электрофизические свойства СЭА описаны в работе [8].

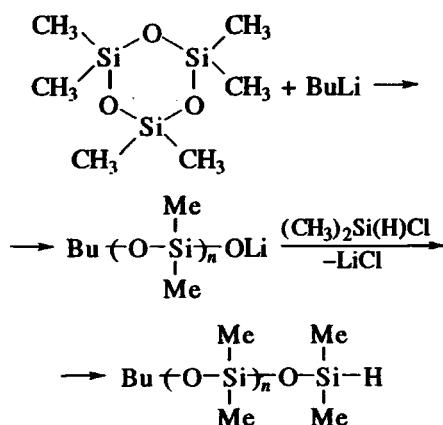
При сополимеризации СЭА со стиролом было установлено, что в отсутствие инициатора выход привитой фракции не превышал 5% даже при самых высоких температурах проведения реакции (150°C) и максимальной длительности опыта (3 ч). Передозировка инициатора вызывала в свою очередь образование гель-фракции. Экспериментально подобранное оптимальное содержание перекиси бензоила составило 1–2.5 мас. % по отношению к мономеру при не менее чем пятикратном избытке стирола по отношению к прививаемому сополимеру. Контроль реакции осуществляли по обесцвечиванию СЭА. Процесс прекращали спустя 30 мин после обесцвечивания раствора, при этом в реакцию вступала лишь небольшая часть массы стирола. При охлаждении гомогенного раствора по окончании прививки полученный тройной сополимер СЭА–ПС выпадал в гелеобразном состоянии при температуре значительно более низкой, чем исходный СЭА (80–100°C); при этом доля растворимой при комнатной температуре фракции оставалась значительной (25–35% от общего веса тройного сополимера), и она доосаждалась дальнейшим охлаждением раствора. Подобное поведение раствора сополимера при охлаждении свидетельствовало, на наш взгляд, о том, что непривитого СЭА оставалось мало или он вообще отсутствовал. Для обеспечения приемлемого уровня вязкости в системе начальная загрузка СЭА составляла 3 мас. %, конечная концентрация (по сухому остатку всех фракций) возрастала до 7.5–9% в зависимости от степени прививки.

Для проведения процесса II первоначально был синтезирован соответствующий модифицирующий компонент – монофункциональные олигомерные блоки ПДМС, для получения которых



**Рис. 1.** Рентгенодифрактограммы образцов СЭА (1), СЭА-ПС (2) и СЭА-ПДМС (3). Стрелками отмечено положение максимумов аморфных гало.

использовали схему анионной полимеризации гек-саметилциклогексилоксана с BuLi с последующим блокированием активных литиевых группировок диметилхлоросиланом



Длину цепи ПДМС-олигомера регулировали соотношением циклосилоксан : BuLi и контролировали методом ГПХ. В настоящей работе использовали ПДМС-олигомер с  $n = 50$ .

Синтезированные образцы тройных сополимеров СЭА-ПС и СЭА-ПДМС являлись полидисперсными продуктами и содержали в своем составе фракции, сильно различающиеся по растворимости. Отмеченная полидисперсность может быть следствием как композиционной неоднородности исходного СЭА, так и кинетики присоединения соответствующего модифицирующего компонента по системе сопряженных двойных связей исходного полиакриленового блока. Поскольку фракционирование синтезированных тройных сополимеров и характеристика отдельных фракций является самостоятельной проблемой и выходит за рамки задачи данного исследования, все последующие ре-

результаты приведены для случая нефракционированных сополимеров СЭА-ПС и СЭА-ПДМС.

Высаженные из растворов и высушенные сополимеры представляли собой твердые комкообразные полупрозрачные (СЭА-ПС) или непрозрачные (СЭА-ПДМС) образования, из которых методом прессования на холода или нагреванием были сформованы монолитные тонкие пленочные однородные образцы, пригодные для последующего изучения.

Измеренные значения объемной плотности составили 0.972 г/см<sup>3</sup> для СЭА-ПС и 0.962 г/см<sup>3</sup> для СЭА-ПДМС. Для идентификации привитых компонентов и определения их количественного содержания в тройных сополимерах были изучены их ИК-спектры поглощения в области характеристических полос поглощения ПС (1650–1550 см<sup>-1</sup>) и ПДМС (1100–1000 см<sup>-1</sup>). После соответствующей калибровки интенсивностей полос поглощения (в том числе для ПДМС – по спектрам поглощений модельных соединений и методом элементного анализа) рассчитанные из ИК-спектров содержания привитых компонент составили 30–40 мол. % ПС (относительная ошибка измерения не менее 20%) в СЭА-ПС сополимере и 32–34 мол. % ПДМС (относительная ошибка измерения 3–5%) в СЭА-ПДМС сополимере.

На рис. 1 приведены рентгенодифрактограммы образцов СЭА и тройных сополимеров СЭА-ПС и СЭА-ПДМС. Исходный СЭА (дифрактограмма 1) представлял собой высококристаллический полимер, кристаллическая решетка которого близка по структуре к кристаллической решетке линейного ПЭ. Степень кристалличности по рентгенографическим измерениям составляла в СЭА величину порядка 50–60%. Кристаллическая решетка полиацетилена, рефлексы которой (дополнительно к рефлексам ПЭ) наблюдали в работе [7] для похожих объектов при изучении рассеяния рентгеновских лучей под большими углами дифракции, в нашем случае идентифицирована не была. Это означает, что блоки полиацетилена не образовывали в исследуемых СЭА сколь-либо протяженные по размерам (более 5–6 нм) областя индивидуальной микрофазы. Таким образом, исходный двухкомпонентный СЭА представлял собой двухфазную аморфно-кристаллическую систему с блоками полиацетилена, распределенными, вероятнее всего, по аморфной фазе ПЭ.

Дифрактограммы тройных сополимеров показывают, что аморфно-кристаллическая структура исходного СЭА сохраняется и в этих образцах, однако определение степени кристалличности в данном случае по рентгенографическим измерениям затруднено наложением на анализируемые рефлексы интенсивного рассеяния от плохо упорядоченных областей третьей фазы в виде двух (СЭА-ПС) или одного (СЭА-ПДМС) аморфных

гало. Угловое положение максимумов указанных составляющих картины рассеяния рентгеновских лучей и угловая зависимость их интенсивности отвечает случаю рассеяния атактическим ПС в твердом агрегатном состоянии для СЭА-ПС и рассеянию жидким ПДМС для СЭА-ПДМС при нормальных условиях. Таким образом, исследуемые трехкомпонентные сополимеры являлись трехфазными аморфно-кристаллическими системами с выделением модифицирующего компонента в индивидуальную аморфную микрофазу.

Количественное содержание привитых компонент в тройных сополимерах, оцененное после разложения сложных дифрактограмм на составляющие, было близко к значениям, определенным методом ИК-спектроскопии.

Дополнительная информация о микрофазовой структуре исследуемых образцов была получена из анализа соответствующих термограмм плавления (рис. 2). На термограмме плавления исходного СЭА (рис. 2, кривая 1) присутствует один пик плавления при 122–123°C со слабо выраженной областью предплавления выше 80°C. Термограмма СЭА по своему виду близка к термограмме плавления типичного ПЭ средней плотности, однако вид ее, регистрируемая теплота плавления полимера и положение пика плавления являются очень чувствительными к условиям проведения измерений, в частности к проведению эксперимента в инертной или кислородсодержащей фазе. В последнем случае на эндотермический эффект плавления накладывается сильный экзотермический эффект окисления и термического сплавления по двойным связям (см. также работы [6, 7]). В нашем случае приведены результаты для инертной (He) среды.

Термограмма СЭА-ПС (рис. 2, кривая 2) показывает, что микрофаза ПЭ в этом сополимере не подвергается существенным изменениям по сравнению с исходным СЭА. Единственным отличием является более выраженная область предплавления выше 50°C. Стеклование фазы ПС (около 80°C) на термограмме плавления СЭА-ПС зарегистрировать не удалось. На термограмме плавления СЭА-ПДМС (кривая 3) наблюдаются переходы, характерные как для ПЭ, так и для ПДМС. Положение пика плавления на 4–5°C ниже, чем в исходном СЭА, а область предплавления начинается практически от 0°C. Помимо этого регистрируется стеклование (~128°C) и плавление (~57°C) ПДМС.

Теплофизические измерения показали, что в исследуемых тройных сополимерах происходит практическое полное фазовое разделение прививаемых компонентов и материала матрицы, что может быть следствием термомеханической обработки в процессе выбранного в нашей работе

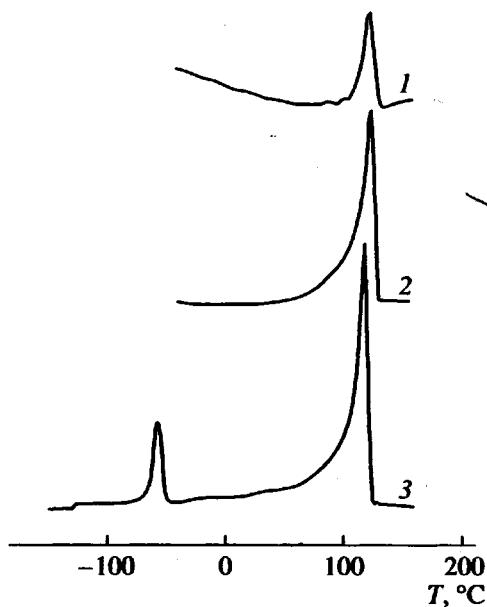


Рис. 2. Термограммы плавления образцов СЭА (1), СЭА-ПС (2) и СЭА-ПДМС (3). Скорость нагревания 20 град/мин.

способа формования из расплава образцов для исследований.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что система полисопряженных двойных связей в СЭА способна как присоединять растущие ПС-радикалы, так и вступать в реакцию гидросилилирования с присоединением силицирующего компонента. Необходимо отметить, что при относительно большом содержании прививаемого компонента в тройном сополимере взаимное влияние блоков является минимальным, и дальнейшей значительной аморфизации исходной аморфно-кристаллической структуры СЭА при прививке не происходит. Это открывает принципиально новые возможности как введения, так и модификации свойств полимерной системы, в которую будет вводиться соответствующий тройной сополимер, по сравнению со статистическим аналогом.

Авторы благодарят В.И. Фельдмана и Т.Б. Ченскую за проведение ИК-исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
2. Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1989. V. 27. № 4. P. 775.
3. Heikens D., Barentsen W. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. P. 69.
4. Machado J.M., Lee C.S. // Polym. Eng. and Sci. 1994. V. 34. № 1. P. 59.

5. Wollmann D., Williams C.E., Eisenberg A. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1990. V. 28. № 11. P. 1979.
6. Руссиян Л.Н., Матковский П.Е., Носкова В.Н., Юсупбеков А.Х., Распопов Л.Н., Рудаков В.М., Штаркин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 280.
7. Распопов Л.Н., Матковский П.Е., Белов Г.П., Носкова В.Н., Руссиян Л.Н., Даевыдова Г.И., Штаркин В.А., Рудаков В.М., Юсупбеков А.Х. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 425.
8. Алешин А.Н., Гук Е.Г., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Белов Г.П., Белов Д.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1179.

## Study of the Possibility to Use Ethylene–Acetylene Copolymers as a Functional Matrix for Graft Polymerization

G. P. Belov\*, D. G. Belov\*, N. G. Vasilenko\*\*, A. M. Muzaferov\*\*, D. K. Polyakov\*\*\*,  
A. V. Rebrov\*\*\*, N. P. Bessonova\*\*\*, E. V. Konyukhova\*\*\*, and A. N. Ozerin\*\*\*

\*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
PO Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

\*\*\*State Scientific Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",  
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract**—Favorable conditions were selected for the graft polymerization of styrene and oligo(dimethylsiloxane) on an ethylene–acetylene copolymer containing extended systems of conjugated double bonds. Microphase composition of the graft copolymers was studied by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. It was found that polymers containing above 30 mol % of grafted component exhibit a minimum mutual influence of the two blocks. The grafting does not lead to any significant amorphization of the mixed amorphous-crystalline structure of the initial copolymer.