

УДК 541.64:678.6

В.К. ГРИЩЕНКО, Н.А. БУСЬКО, А.В. БАРАНЦОВА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛИГОМЕРНЫХ ПОЛИАЗОИНИЦИАТОРОВ

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

Исследован синтез и свойства блоксополимеров, полученных методом радикальной фотоинициированной полимеризации с использованием олигомерного полиазоинициатора. Синтезированы полиблочные сополимеры с диеновыми и винильными или акрилатными блоками. Исследованы их молекулярно-массовые и вязкостные характеристики. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что синтезированные блоксополимеры являются двухфазными системами, что соответствует их блочному строению.

Регулярные двухблочные и трехблочные сополимеры относятся к классу термоэластопластов, в которых фазовая морфология (следовательно, механические свойства) зависит от состава термодинамически несовместимых цепей блоксополимеров [1,2]. До настоящего времени, большую часть таких блоксополимеров (БСП) синтезируют методом анионной полимеризации по механизму “живущих” цепей, которая обеспечивает узкое молекулярно-массовое распределение. Процессы полимеризации по свободнорадикальному механизму приводят к образованию блоксополимеров, химическая однородность блоков которых достаточно высока, но образующиеся при этом блоксополимеры все же содержат гомополимеры. Однако этого можно избежать и получать БСП предсказываемой структуры с высокой степенью чистоты блоков, если использовать предварительно синтезированный олигомерный инициатор (макроинициатор) [3–6]. Этот метод позволяет получать БСП, содержащие блоки различной природы — т.е. полимеризационные и поликонденсационные, аморфные и кристаллические и т.д., при этом связь между блоками образуется одновременно с ростом второго блока, а также вводить

четко охарактеризованные по структуре и молекулярным массам блоки. Применение радикальной полимеризации в синтезе блоксополимеров обусловлено гораздо меньшей ее чувствительностью к существенным для ионной полимеризации влияниям, возможностью проводить реакцию в водной среде и расширить диапазон используемых мономеров, в том числе мономеров с функциональными группами и мономеров, которые обладают способностью к образованию макрорадикалов только под действием свободных радикалов (винилхлорид, винилацетат) [7,8].

Ввиду того, что термоинициированная полимеризация ограничивается соотношением констант элементарных реакций и их температурной зависимостью, более перспективным является фотоинициированная полимеризация, позволяющая изменением интенсивности света регулировать скорость инициирования, а за счет изменения температуры — скорость роста и длину карбоцепи.

Таким образом, целью настоящей работы было исследование синтеза и свойств блоксополимеров, полученных с использованием олигомерного полиазоинициатора методом фото- и термоинициированной радикальной полимеризации.

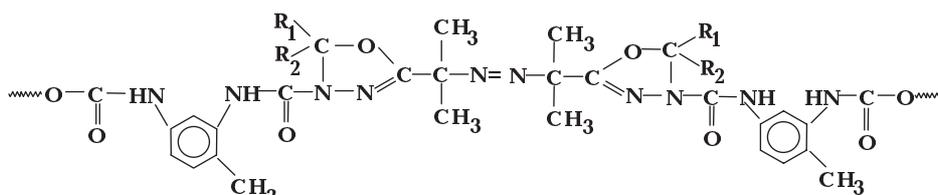
Для синтеза олигомерного полиазоинициатора (ПАИ) был использован макродиизоцианат на основе сополимера бутадиена с изопреном (массовое соотношение 80/20, молекулярная масса 4500+200, содержание NCO – 1,9%) и азо-бис-изобутирогидразон циклогексана (АГН-ЦГ) [9]. Строение олигомерного полиазоинициатора – (RX)_nR, где R – бутадиен-изопреновый блок: X – блок инициатора (схема).

Олигомерные полиазоинициаторы, могут быть использованы не только как термоинициаторы, но и как фотоинициаторы. В результате изучения фотолиза мономерного азоинициатора и синтезированного на его основе ПАИ установлено, что кинетические закономерности их фотодиссоциации описываются уравнением реакции первого порядка, а скорости расходования азо-групп во времени в идентичных условиях для МИ меньше, чем для мономерного АГН-ЦГ. Фотолиз инициаторов проводили в растворе метанола в стеклянных кюветах толщиной 1 см, которые помещали в стеклянный термостат при T=25⁰C на расстоянии 20 см от источника излучения. Значения эффективных констант скорости фотолиза (K_ф) изменяются пропорционально коэффициенту экстинкции (АГН-ЦГ – 8,3·10⁻⁴, ПАИ – 2,33·10⁻⁴ с⁻¹).

На основе синтезированных олигомерных инициаторов и мономеров (стирола или бутилметакрилата) методом фотоиницированной радикальной полимеризации синтезированы полиблочные ((АВ)_n) сополимеры (А – блок бутадиен-изопренового каучука, В – виниловый или акрилатный блок) с постоянной величиной олигодиенового блока и различной величиной олигостирольного или олигобутилметакрилатного блока. Фото-

иницированную полимеризацию проводили при неизменных условиях: в стеклянных кюветах, в термостате при 25⁰C, h=0,2 м, l=0,01 м. Источником излучения при синтезе блоксополимеров (БСП) служила ртутная лампа высокого давления ДРТ-1000. Интенсивность излучения лампы, измеренная автоматическим дозиметром ДДУ-81 в области 320–400 нм, составляла 13,3 Вт/м².

Синтез БСП со стиролом проводился двумя путями - последовательно и параллельно, так как реакции между изоцианатными группами каучука и гидразонными группами АГН-ЦГ (образование полиазоинициатора) и полимеризация стирола при облучении АГН-ЦГ независимы друг от друга. По первому способу сначала синтезировали полимакроинициатор МИФП-П, а затем полимеризовали стирол (серия А), по второму – реакцию синтеза полиазоинициатора и блоксополимера проводили одновременно (серия Б). Для сравнения в тех же условиях (серия Б) был синтезирован блоксополимер методом термоиницированной радикальной полимеризации при температуре 95⁰C. При одновременном проведении реакции наличие в системе более активного АГН-ЦГ, в качестве фотоинициатора, должно приводить к увеличению скорости инициирования, а следовательно, к уменьшению молекулярной массы олигостирольного блока. Однако, исследование молекулярно-массовых характеристик полученных продуктов хроматографическим методом (DuPont-8000, элюентом служил хлороформ) показало, что метод синтеза мало влияет на характеристики получаемых БСП (табл. 1). В процессе синтеза образуется небольшое количество примеси гомополимера стирола и рекомбинированного каучука, которые иденти-



R₁, R₂ – алкильные радикалы
Схема

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики БСП со стиролом

№	ПАИ/стирол (моль/моль)	<M _n >	<M _w >	<M _z >	<M _z >/<M _n >	<M _z >/<M _w >
Серия А						
1	1/143	23700	37650	41430	1,11	1,10
2	1/200	27100	29700	32410	1,10	1,10
3	1/400	31660	35790	39760	1,13	1,11
Серия В						
1	1/143	26020	28730	31465	1,10	1,09
2	1/200	27630	42610	82480	1,54	1,09
3	1/300	37600	46010	80630	1,22	1,20
4	1/400	36910	73690	138300	2,01	1,67
5	1/400 (термо)	119400	164900	208500	1,38	1,26

фицированы по времени выхода индивидуальных веществ.

Поскольку метод синтеза мало влияет на ММР, блок-сополимеры на основе бутилметакрилата синтезировали в одну стадию (параллельно). БСП типа (АВ)_nА (А – блок бутадиен-изопренового каучука, В – блок олигобутилметакрилата) с постоянной величиной олигодиенового блока и различной величиной олигобутилметакрилатного (ОБМА) блока получены методом фотоинициированной радикальной полимеризации. Для сравнения был синтезирован блоксополимер методом термоинициированной радикальной полимеризации на основе олигомерного полиазоинициатора МИФП-П и бутилметакрилата при мольном соотношении МИФП-П/БМА=1/400. Реакцию проводили в две стадии. После добавления БМА реакцию проводили при температуре 135°C на силиконовой бане на протяжении 8 часов.

Массовое соотношение блоков каучука и полибутилметакрилата (ПБМА) или олигостирола (ОС) рассчитывалось по данным ИК-спектроскопии (табл. 2,3). Для этого были построены калибровочные зависимости между соотношением интенсивности полос 1500 (олигостирол) и 1550 см⁻¹ (макроинициатор); 1390 см⁻¹ (ПБМА) и 1550 см⁻¹ (макроинициатор) и заданной концентрацией макроинициатора и олигостирола или ПБМА. Для получения калибровочной зависимости были синтезированы модельные блок-сополимеры с четко охарактеризованными молекулярными массами. Синтез

модельного блоксополимера для бутилметакрилата проводили путем взаимодействия ПБМА с концевыми гидразонными группами (M=41000±200) с макродиизоцианатом на основе бутадиен-изопренового каучука (M=4500±200) при мольном соотношении ПБМА/каучук=1/2. Модельный блоксополимер для стирола синтезировали на основе бутадиен-изопренового каучука (M=4500±200) и олигостиролдигидразида (M=8000±200) при том же мольном соотношении.

Для блоксополимеров, полученных при мольных соотношениях 1/143 и 1/200, длина блока бутилметакрилата меньше, чем 41000 (табл. 2), поскольку массовое соотношение между блоками меньше, чем для модельного блоксополимера. Длина блока бутилметакрилата для блоксополимеров, полученных при соотношении 1/300 та 1/400 и, особенно, для 1/400 (термо) больше, чем 41000.

Для синтезированных БСП и модельного БСП была рассчитана приведенная вязкость, для чего были определены относительные вязкости при использовании вискозиметра Убелде при температуре 25°C (табл. 2,3). Растворителем служил хлороформ. Как видно из табл. 2 и 3, данные по приведенной вязкости полностью коррелируются с данными по массовому соотношению блоков в БКП, полученных из ИК-спектров, и свидетельствуют о закономерном увеличении блоков ПБМА и олигостирола при увеличении количества бутилметакрилата и стирола при синтезе БСП.

Исследование релаксационных переходов в

Таблица 2

Приведенная вязкость и массовое соотношение между блоками каучука и полибутилметакрилата в блоксополимерах и модельном БСП

БСП:ПАИ/ПБМА, моль/моль	Приведенная вязкость, [η]	Массовое соотношение каучук/ПБМА (по ИК-спектрам)
1/143	0,70	45/344
1/200	0,76	45/363
1/300	0,91	45/450
1/400	1,19	45/570
1/400 (термо)	1,43	45/980
ПБМА с концевыми гидразонными группами	0,28	–
Модельный БСП	0,87	45/410

Таблица 3

Приведенная вязкость и массовое соотношение между блоками каучука и олигостирола в блоксополимерах и модельном БСП

БСП:ПАИ/олигостирол, моль/моль	Приведенная вязкость, [η]	Массовое соотношение каучук/олигостирол (по ИК-спектрам)
1/143	0,29	45/42
1/200	0,38	45/49
1/300	0,47	45/58
1/400	0,56	45/88
1/400 (термо)	0,74	45/498
Модельный БСП	0,28	45/41

гибких (каучук) и жестких (ПБМА или ОС) блоках полученных БСП типа $(АБ)_n$ проведено методом ДСК при 143–393К (табл. 4) с относительной погрешностью 2–3% с помощью дифференциального калориметра на диатермической оболочке (ДСК-д) [10] при скорости нагрева около 2 град/мин. Образцы испытывали после расплавления, меняя предысторию.

Таблица 4

Характеристики релаксационных переходов в блоксополимерах с акрилатными блоками по данным ДСК

ПАИ/ПБМА, моль/моль	$T_{g,1}$, К	$\Delta C_{p,1}$, Дж/(г·К)	$T_{g,2}$, К	$\Delta C_{p,2}$, Дж/(г·К)
1/143	213	0,11	308	0,15
1/200	212	0,09	308	0,17
1/300	213	0,08	306	0,18
1/400	211	0,07	303	0,20
1/400 (термо)	242	0,12	300	0,19
Модельный БСП	255	0,11	307	0,13

Исследование релаксационных переходов в блоксополимерах типа $(АБ)_n$ показало, что общим для кривых теплоемкости образцов является наличие двух скачков теплоемкости (табл. 4, 5) при температурах стеклования олигодиеновой и олигоакрилатной или олигостиролевой микрофаз (соответственно $T_{g,1}$ и $T_{g,2}$), что является характерным признаком фазового разделения в полимер-полимерных системах.

Таблица 5

Характеристики релаксационных переходов в блоксополимерах с винильными блоками по данным ДСК

ПАИ/стирол, моль/моль	$T_{g,1}$, К	$\Delta C_{p,1}$, Дж/(г·К)	$T_{g,2}$, К	$\Delta C_{p,2}$, Дж/(г·К)
Серия А				
1/143***	205	0,21	299	0,04
1/200	201	0,17	313	0,04
1/400	207	0,10	340	0,10
Серия Б				
1/143	207	0,30	305	0,1
1/200	208	0,29	317	0,07
1/300	191	0,27	355	0,09
1/400	193	0,13	357	0,17
1/400 (термо)	179	0,08	327	0,22

Примечание: дополнительные переходы: * – $\Delta C_p=0,05$ Дж/(г·К) при $T_g=228$ К; ** – $\Delta C_p=0,06$ Дж/(г·К) при $T_g=243$ К; *** – $\Delta C_p=0,04$ Дж/(г·К) при $T_g=247$ К

Незначительное уменьшение $C_{p,1}$ при практически неизменных $T_{g,1}$, а также увеличение скачков теплоемкости $C_{p,2}$ бутилметакрилатных блоков

свидетельствуют об увеличении относительного содержания бутилметакрилатных блоков в цепи (табл. 4).

Для БСП с олигостиролевыми блоками важнейшей отличительной особенностью образцов серии А по сравнению с образцами серии Б является некоторое понижение $T_{g,1}$, а также существенно (порядка 30–40%) более низкие значения соответствующего скачка теплоемкости $C_{p,1}$, причем этот эффект усиливается с ростом отношения МИФП-П/St (табл. 5). Можно предположить, что отмеченные особенности связаны с повышенным содержанием в образцах серии Б продуктов рекомбинации диеновых фрагментов.

Таким образом, показана возможность синтеза блоксополимеров методом фотоиницированной радикальной полимеризации с использованием олигомерных полиазоинициаторов, что позволяет получать блоксополимеры в одну стадию и упростить процесс синтеза, по сравнению с термополимеризацией, за счет уменьшения времени процесса, снижения температуры и уменьшения давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meier D.J. (Ed.). Block Copolymers Science and Technology. – Hardwood Academic, New York, 1983. – 503 с..
2. Hamley I.W. Block Copolymers. – Oxford University Press, Oxford, England, 1999. – 374 с.
3. Qin Shu-Hui, Qiu Kun-Yuan // J. Polym. Sci. A. – 2001. – Vol.39. – № 9. – P.1450-1455.
4. Jantas R., Wodka T. // (Technical University of Lodz). Fibres and Text/East. Eur. – 2000. – Vol.8. – № 4. – P.71-73.
5. Tobolsky A., Rembaum A. // J. Appl. Polym. Sci. – 1964. – Vol.8. – № 3. – P.307-324.
6. Furukawa J., Takamori S., Yamashita S. Preparation of block copolymers with a macro-azobitrile as an initiator // Angew. Makromol. Chem. – 1967. – Vol.1. – № 1. – P.92-104.
7. Progress in the field of bi- and poly-functional free-radical polymerization initiators / Cr.I. Simionescu, E. Comanita, M. Pastravanu, S. Dumitriu // Progr. Polym. Sci. – 1986. – Vol.12. – № 1. – P.125-140.
8. Nuyken O., Dauth J., Pekruhn W. Synthesis and application of thermosensitive microcapsules containing azo groups // Angew. Makromol. Chem. – 1991. – Vol.187. – P.207-224.
9. Бусько Н.А., Грищенко В.К., Кочетов Д.П. Фотоиницированная радикальная полимеризация уретансодержащего сополимера // Теорет. и эксперим. химия. – 1993. – Т.29. – № 6. – С.539-544.
10. Wunderlich B., Jones L.D. // J. Macromol. Sci. Ser. B. – 1969. – Vol.3. – № 1. – P.45-59.

Поступила на печать 4.10.2007