

В. А. ЖОРИН, А. А. ЖАРОВ, Ю. В. КИССИН,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В СОЧЕТАНИИ С ДЕФОРМАЦИЯМИ СДВИГА

Как известно, условия высоких давлений в сочетании с деформациями сдвига (в.д.+д.с.) благоприятны для полимеризации мономеров различных химических классов (¹⁻³). Образование полимеров в таких условиях происходит весьма интенсивно и определяется главным образом величиной деформации сдвига (²). В работах (^{1, 4}) сообщается, что при в.д.+д.с. могут полимеризоваться также смеси различных мономеров, при этом указывается, что стирол и метилметакрилат образуют сополимер (⁴), а смеси других мономеров дают полимерные продукты, и.к. спектры которых содержат полосы, характерные для каждого из мономеров.

Исходные образцы, используемые для экспериментов при в.д.+д.с., являются твердыми, а в случае смесей мономеров, как правило, гетерофазными (смесь кристаллов эвтектики и избыточного мономера). По этой причине первоочередной задачей при исследовании сополимеризации при в.д.+д.с. является установление факта образования сополимера и оценка его композиционной неоднородности. Этой задаче посвящено настоящее исследование.

Опыты проводились на аппаратуре типа наковален Бриджмена при давлениях 10 и 20 кбар и температуре -78°C . Использовались наковальни из твердого сплава ВК-6, опыты проводились в атмосфере CO_2 . Смесь жидких мономеров наносилась на охлажденные наковальни, где она замерзала с образованием эвтектики и кристаллов избыточного мономера. После опыта образец растворялся в хлороформе, фильтровался и сушился до постоянного веса в вакууме. Образцы сополимеров, использованные для сравнения, были получены радикальной жидкофазной сополимеризацией при 63°C с перекисью бензоила в качестве инициатора и радиационной твердофазной полимеризацией путем облучения смесей стирола и метилметакрилата, замороженных при -78°C . Доза облучения составляла 20 Мрад. Выход сополимера в обоих случаях не превышал 10%.

Продукты исследовались методами я.м.р. и и.к. спектроскопии. Спектры я.м.р. были получены на приборе Jeol-3H60 в растворе CCl_4 .

На рис. 1 представлен спектр я.м.р. продукта, полученного при 10 кбар и угла поворота наковален 600° , исходная смесь содержала 30% метилметакрилата. Можно видеть, что он близок к спектру радикального сополимера с 25% содержанием метилметакрилата в исходной смеси (⁵).

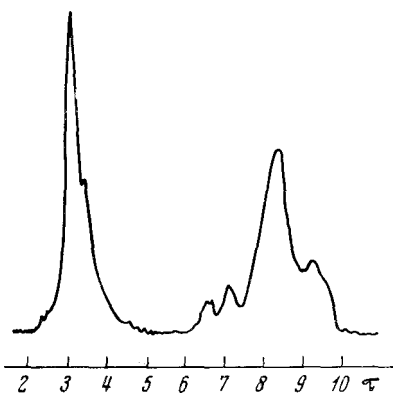


Рис. 1. Спектр я.м.р. продукта, полученного из смеси мономеров с 30% содержанием метилметакрилата. $P=20$ кбар, угол поворота наковален 600° . 10% раствор в CCl_4 при 20°C .

И.-к. спектры снимались на приборе UR-10. Образцы готовились в виде пленок путем испарения растворителя на стеклах из КВг. Составы сополимеров определялись методом и.к.с. по отношению оптических плотностей полос 700 и 1730 см^{-1} . Калибровка проводилась по сополимерам известного состава.

Сравнение и.-к. спектров сополимеров, полученных в различных условиях, и спектров смесей гомополимеров стирола и метилметакрилата (рис. 2) позволяет заключить, что при в.д.+д.с. образуется сополимер, а не смесь гомополимеров.

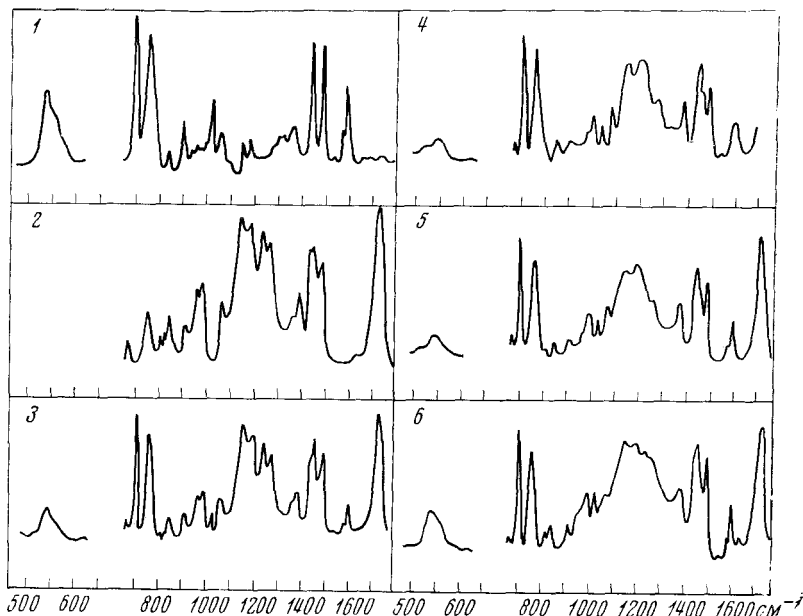


Рис. 2. И.-к. спектры сополимеров: 1 — полистирол, 2 — полиметилметакрилат. 3 — смесь полистирола и полиметилметакрилата в соотношении 1 : 1, 4 — радикальный сополимер с 46% содержанием метилметакрилата, 5 — сополимер, полученный при в.д.+д.с., с 46% содержанием метилметакрилата в исходной смеси, 6 — радиационный твердофазный сополимер с 47% содержанием метилметакрилата в исходной смеси мономеров

Для решения вопроса о количестве возможных примесей гомополимера образец с 70% содержанием метилметакрилата был расфракционирован на гель-хроматографе на 6 фракций. Методом и.к.с. было показано, что все фракции являются сополимерами, а состав их при переходе от высоких молекулярных весов к низким меняется незначительно (на 2–3%).

Исследование и.-к. спектров позволяет получить ряд данных о характере распределения мономерных звеньев. Положение полос, характеризующих стирольные звенья, в области 500–600 см^{-1} зависит от окружения: для частично синдиотактического полистирола максимум полосы расположен при 540 см^{-1} , для изотактического полистирола при 565 см^{-1} , а для одиночных звеньев при 555–550 см^{-1} (6). Для количественной оценки распределения использовались оптические плотности полос 540 и 1603 см^{-1} (последняя в качестве меры содержания стирольных звеньев). При этом принимали:

$$D_{540} = D_{540}^{\text{бл}} + D_{540}^{\text{изол}}, \quad D_{552} = D_{552}^{\text{бл}} + D_{552}^{\text{изол}},$$

где $D^{\text{бл}}$ и $D^{\text{изол}}$ — соответственно поглощение звеньев стирола в блоках и изолированных. Из спектров полистирола было найдено, что

$D_{552}^{6\lambda}/D_{540}^{6\lambda} = 0,67$, а из спектров с низким содержанием стирола

$D_{540}^{30\lambda}/D_{552}^{30\lambda} = 0,48$. Таким образом,

$$D_{540}^{6\lambda} = (D_{540} - 0,48D_{552})/0,68.$$

На рис. 3 представлены зависимости величин $D_{540}^{6\lambda}/D_{1603}$ от состава сополимеров, полученных при различных условиях. Из представленных зависимостей следует вывод, что характер распределения звеньев стирола в пределах точности избранного метода одинаков для радикальных сополимеров и сополимеров, полученных при в.д.+д.с. Сополимеры, полученные радиационно, обладают более высокой блочностью, которая все же меньше, чем в случае смесей гомополимеров стирола и метилметакрилата.

Аналогично были получены данные о распределении звеньев метилметакрилата. Для спектров метилметакрилата характерно наличие трех интенсивных полос при 1150, 1195, 1242 см^{-1} , а для радикальных сополимеров с низким содержанием метилметакрилата только одна полоса при 1200 см^{-1} . Было замечено, что в спектрах радикальных сополимеров, полученных при в.д.+д.с. происходит резкое снижение интенсивности полос 1150, 1240, 1270 см^{-1} при уменьшении содержания метилметакрилата в сополимере, в то время как для радиационных сополимеров это явление выражено значительно слабее. Оценка содержания звеньев метилметакрилата в блоках, выполненная на основе измерений отношения оптической плотности полосы 1272 см^{-1} и эталонных полос 1730 или 1200 см^{-1} , подтверждает выводы, сделанные выше на основании оценки распределения стирольных звеньев.

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при в.д.+д.с. из исходных твердых гетерофазных смесей метилметакрилата и стирола происходит образование сополимеров, распределение мономерных звеньев в которых близко к тому, которое наблюдается в случае радикальных жидкофазных сополимеров. Эти результаты подтверждают высказанную ранее мысль, что при в.д.+д.с. в твердом образце для химического процесса создаются условия, напоминающие жидкую фазу (7).

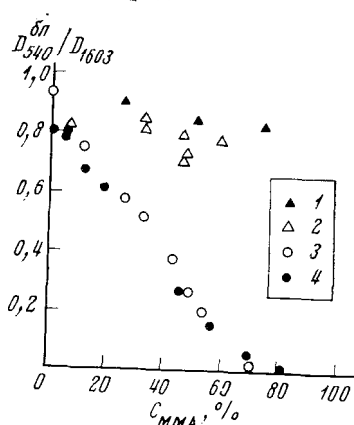


Рис. 3. Зависимость величины отношения $D_{540}^{6\lambda}/D_{1603}$ от состава сополимеров: 1 — смесь полиметилметакрилата и полистирола; 2 — радиационные сополимеры; 3 — радикальные сополимеры; 4 — сополимеры, полученные при в.д.+д.с.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Капустин, А. А. Жаров, Н. С. Епиколопян, ДАН, т. 179, № 3, 627 (1968).
- ² А. Г. Казакевич, А. А. Жаров и др., ДАН, т. 186, № 6, 1348 (1969).
- ³ В. Г. Дзамукашвили, А. А. Жаров и др., ДАН, т. 203, № 3, 620 (1972).
- ⁴ А. Г. Казакевич, А. А. Жаров и др., Механоэмиссия и механохимия твердых тел, Фрунзе, 1974, стр. 247.
- ⁵ V. D. Mochel, W. E. Claxton, J. Polym. Sci., A-1, v. 9, 345 (1971).
- ⁶ K. Ianagisawa, N. Ashikari et al., Chem. High. Polym. Japan, v. 21, № 229, 319 (1964).
- ⁷ А. Г. Казакевич, А. А. Жаров и др., IV Всесоюз. симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Июнь — июль 1973 г., Иркутск, тез., 1973, стр. 174.