

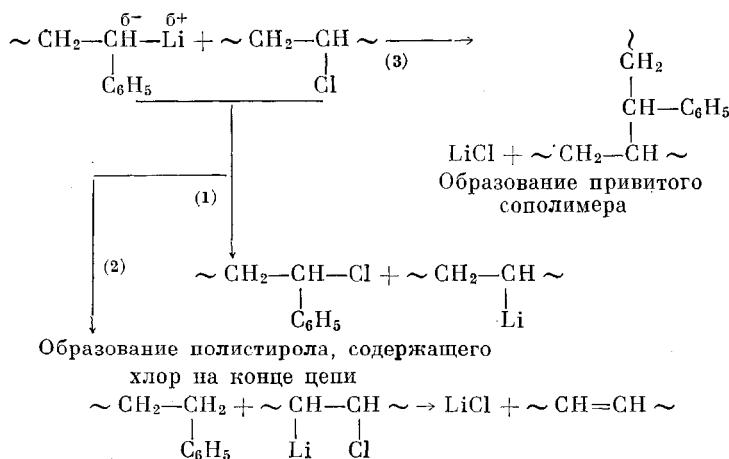
УДК 678.01 : 54 : 678(742 + 743 + 746)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИСТИРОЛЛИТИЯ
С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ И ПОЛИ-*n*-ХЛОРСТИРОЛОМ*С. П. Миценгендлер, К. И. Соколова, Г. А. Андреева,
А. А. Коротков, Т. Кадыров, С. И. Кленин, С. Я. Магарик*

Настоящая работа является продолжением исследований реакции прививки «живых» макромолекул к полярным полимерам [1, 2]. Закономерности, наблюдаемые при такого рода реакциях, подробно описаны в случае взаимодействия полистироллития (PS^*) с полиалкилметакрилатами, при котором PS^* реагирует практически количественно с образованием привитых полимеров.

При взаимодействии PS^* с поливинилхлоридом и поли-*n*-хлорстиролом (предмет настоящего исследования) всегда образуется значительное количество полистирола. В работе французских исследователей [3] по результатам одного опыта по взаимодействию полистиролкалия с поливинилхлоридом в тетрагидрофуране указывается, что $\sim 50\%$ продукта реакции составляет полистирол; при этом не выяснено, является ли образование гомополимера результатом наличия загрязнений в реагентах или протекания побочных реакций.

Аналогия с соответствующими реакциями, известными в органической химии [4], а также полученные нами данные позволяют предположить, что реакция между PS^* и поливинилхлоридом [ПВХ] может протекать, главным образом, по следующим направлениям:



Образование «мертвого» полистирола (в результате нуклеофильного отщепления атомов H и Cl у ПВХ).

Таблица 1

Условия и результаты опытов по взаимодействию ПС * ПВХ при 70°
 (мол. вес ПВХ $90 \cdot 10^3$)

Опыт, №	Взято, г		Мол. вес ПС * $\cdot 10^{-3}$	Исходное содержание ПВХ в смеси полимеров, вес. %	Исходное число звеньев ПВХ на молекулу ПС *	Гомополимер стирола [ПС]	Привитый сополимер												Число прививок (ПС) к основной цепи					
	ПС *	ПВХ					выход, %	расход, вес. %	содержание хлора, %	η^{***}	выход, %	расход ПС *, вес. %	расчет, вес. %	непрореагировало звеньев ПВХ		распределение звеньев ПВХ, мол. %		A						
														найдено по хлору, вес. %	прореагировавших по реакциям	1+2 (А)	3 (Б)	не прореагировавших						
8	16,8	1,0	2	5,6	1,9	Следы	42,0	44,0	—	—	58,0	56,0	4,6	4,9	23,2	29,5	47,3	1,3	960					
12	8,0	1,1	2	12,1	4,5	40,6	46,3	1,7	0,050	59,4	53,7	15,9	15,3	10,5	12,3	77,2	1,2	262						
15	8,0	1,0	2	11,1	4,0	45,0	50	1,2	0,077	55,0	50,0	15,0	14,4	12,5	12,5	75,0	1,0	248						
30	4,5	1,5	2	25,0	10,7	30,0	40,0	—	0,077	70,0	60,0	32,2	29,1	3,9	5,6	90,5	1,4	114						
31*	4,5	1,5	2	25,0	10,7	36,5	49,0	1,2	—	63,5	51,0	35,7	36,2	4,6	4,8	90,6	1,0	80						
16**	8,0	1,0	2	11,0	4,0	47,0	52,5	1,0	0,032	53,7	47,5	15,5	12,3	13,1	11,9	75,0	0,9	320						
18	8,0	2,5	8	23,8	40,0	46,0	61,0	1,7	—	54,0	40,0	38,5	37,7	1,5	1,0	97,5	0,7	19						
20	16,0	1,0	14	5,9	14,0	88,0	93,2	Следы	0,172	12,0	6,8	44,3	45,5	6,6	0,5	92,9	0,08	8						

* Опыт проведен в тетрагидрофуране без добавления толуола. ** Температура опыта 60°. *** Для ПС * молекулярного веса $2 \cdot 10^3$; $8 \cdot 10^3$ и $14 \cdot 10^3$ $[\eta]$ составляет соответственно 0,07, 0,12 и 0,14; $[\eta]$ исходного ПВХ в тетрагидрофуране 0,91.

Применяемая нами методика работы и очистки реагентов обеспечивает отсутствие следов влаги, кислорода или других примесей, способных дезактивировать исходный ПС* с образованием гомополимера [1, 2]. Между тем, в некоторых наших опытах количество гомополимера достигало 88% (табл. 1).

Наличие реакции образования мертвого полистирола (ПС) по схеме (1) установлено по содержанию хлора в гомополимере. Макромолекулы ПС* при реакциях, очевидно, не претерпевают существенного изменения: характеристическая вязкость сохраняется в пределах 0,06—0,08 (исход-

Таблица 2

Константы седиментации S и оптическая анизотропия ($\alpha_1 - \alpha_2$) исходных полимеров и некоторых фракций продуктов реакции

Опыт, №	Фракция	Состав образца, вес. %		$S \cdot 10^{13}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$	Опыт, №	Фракция	Состав образца, вес. %		$S \cdot 10^{13}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$
		ПВХ	ПС					ПВХ	ПС		
Исходный ПС	ПС	—	100	2—3	—140	Исходный ПВХ	100	—	5,9	+40	
	ПС	—	100	—	—140		8	0*	5,6	9,0	+180
	ПС	—	100	2,4	—140		8	3	5,2	94,4	+330
	ПС	—	100	0,5	—		12	0	12,1	87,9	10,0
							30	2	30,7	69,3	0,5
											+110

* 0 — нефракционированный образец.

ный 0,07), оптическая анизотропия ($\alpha_1 - \alpha_2$) и константа седиментации (S) также сохраняются: $(\alpha_1 - \alpha_2) = -140 \cdot 10^{-25}$, $S = 0,5 \div 2,4 \cdot 10^{-13}$ (табл. 2). Дробное осаждение позволяло выделить чистый ПС и ПС с содержанием 1—1,7% хлора (при расчетном содержании 1,7% для ПС* с молекулярным весом 2000); фракции с более высоким содержанием хлора отсутствовали. Течение реакции по схеме (2) доказывается тем обстоятельством, что рассчитанное содержание хлора в привитом полимере с учетом поправки на реакции (1) и (2) близко совпадает с результатами анализа (см. табл. 1). Кроме того, при обработке 1 г пленки ПВХ раствором 8 г ПС* (мол. вес 2000) в толуоле при 20—30° в течение 4 суток реакция прививки не имеет места и ПС* нацело расходуется по реакциям (1) и (2); при этом содержание хлора в пленке ПВХ уменьшается с 57,5 до 52,0%, ПС сохраняет вязкость исходного ПС*, а содержание в нем хлора составляет 0,8%, т. е. реакции (1) и (2) протекают примерно с одинаковой скоростью.

В результате присоединения ПС* к ПВХ по реакции (3) образуется привитый сополимер с основной целью из ПВХ и боковыми ветвями ПС.

Вязкости выделенных узких фракций привитого сополимера резко отличаются от вязкостей исходных полимеров (табл. 3). Константы седиментации (S) существенно выше, чем у основной цепи ПВХ. Оптическая анизотропия этих образцов, несмотря на содержание только 5—30% ПВХ, отличается от ПС как по абсолютной величине, так и по знаку (табл. 2). Изменение знака оптической анизотропии служит показателем привитой структуры полученных полимеров [1, 2, 5, 6]. При интерпретации положительной по знаку оптической анизотропии, как показателя наличия прививки, следует считаться с возможностью образования микрогелей в растворе ПВХ [7, 8]. Использованный нами ПВХ в тетрагидрофуране не давал агрегатов, что доказано сохранением угла ориентации, равным 45°, при всех градиентах скорости [9] и отсутствием высокомолекулярного пика на седиментационной диаграмме.

Удельное значение третьей реакции (реакция прививки) примерно равно реакциям (1) и (2) для случая ПС* с молекулярным весом $2 \cdot 10^3$ и не меняется с изменением соотношения взаимодействующих полимеров

Выход, состав, число прививок ПВХ/ПС и $[\eta]$ полученных полимеров

Таблица 3

Опыт, №	Израсходовано на образование привитых сополимеров, г		Найдено ПВХ в нефракционированном привитом сополимере, вес. %	[ПВХ] [ПС*] в привитом сополимере	Фракция 1				Фракция 2				Фракция 3			
	ПВХ	ПС*			выход, вес. %	содержание ПВХ, вес. %	[ПВХ] [ПС*]	$[\eta]$	выход, вес. %	содержание ПВХ, вес. %	[ПВХ] [ПС*]	$[\eta]$	выход, вес. %	содержание ПВХ, вес. %	[ПВХ] [ПС*]	$[\eta]^{***}$
8	1	9,4	4,9	1,5	20,5	4,3	1,4	--	79,5	5,2	1,7	0,405	--	--	--	--
12	1	4,3	15,3	5,8	24,4	12,8	4,8	0,250	66	15	5,5	0,285	9,6	23,4	9,7	--
15	1	4,0	14,4	5,5	9,2	7,6	2,6	--	50,5	14,0	5,4	0,305**	40,3	16,4	6,3	0,303
3)	1,5	2,7	29,1	12,7	39,1	13,7	5,6	--	30,9	30,4	14	0,340	30,0	47,5	29	0,460
31	1,5	2,3	36,2	18,1	23,2	12,3	4,5	--	24,5	31,2	14,5	0,380	52,3	50,0	32	--
16	1,0	3,8	12,3	4,5	56,3	10,0	3,3	0,92	43,7	15,0	5,3	0,670*	--	--	--	--
18	2,5	3,2	37,7	77,5	24,0	13,6	20,4	--	17,3	20	32	--	58,5	53,0	14,5	--
20	1	1,1	45,5	186	--	--	--	--	100,0	45,5	186	0,410*	--	--	--	--

* В тетрагидрофуране. ** $[\eta] = 0,435$ (в тетрагидрофуране). *** Для исходного ПВХ $[\eta] = 0,91$.

Таблица 4

Условия и результаты опытов по взаимодействию ПС* с ПХС при 50—70° (мол. вес ПХС = $300 \cdot 10^3$)

Опыт, №	Взято, г		Мол. вес ПС*. 10^{-3}	Содержание ПХС в смеси полимеров вес. %	Звеньев ПХС на одну молекулу ПС* [ПХС] [ПС*]	Фракция, отвечающая гомополимеру ПС			Фракция, отвечающая исходному ПХС						Взято ПС*, моли. 10^{-3}	Получено LiCl, моли. 10^{-3}		
	ПС*	ПХС				выход, вес. %	расход ПС*, вес. %	содержание хлора, вес. %	выход, вес. %	расход ПС*, вес. %	непрореагировано звеньев ПХС	распределение звеньев ПХС						
	(1) + (2)	3				расчет, вес. %	найдено по хлору, вес. %	прореагировавшего реагентом, мол. %	непрореагировавшего (расчет), мол. %									
39	7,2	1,0	2	12,2	2,0	88,5	100,0	0,6	11,5	0,0	53	60,0	50,0	0,0	50,0	--	--	
26	6,0	1,1	2	16,1	2,8	83,0	99,0	0,2	17,5	1,0	61	69,0	35,7	0,3	64,3	--	--	
38	2,8	3,5	2	55,0	17,8	41,3	92,5	Следы	58,7	7,5	89	90,0	5,2	0,4	94,4	1,405	1,410	
31	6,5	1	20	13,3	22,0	84,0	97,0	То же	16,0	3,0	80	89,0	4,4	0,1	95,5	--	--	
37	8,0	1	20	11,0	18,0	89,5	100,0	"	19,5	0,0	93	86,0	6,0	0,0	94,0	0,400	0,400	
32	7,5	1	20	11,3	19,2	83,0	94,0	"	17,0	6,0	66	82,0	4,8	3,4	94,3	--	--	
34	4,9	2,0	20	29,0	59,0	64,5	90,5	0,3	35,5	9,5	80	79,0	1,5	0,15	98,5	0,244	0,235	

и даже температуры (см. табл. 1). Уменьшение удельного значения реакции прививки происходит при существенном увеличении молекулярного веса ПС* (опыты 18 и 20).

Наличие реакций замещения не нарушает общих закономерностей протекания реакции прививки, установленных на примерах алкилметакрилатов и ПС* [1, 2]. При достаточно высокой концентрации ПС*, например при ПВХ : ПС* = 1,9 — 4, как и в случае алкилметакрилатов, прививка протекает практически равномерно, и полученные основные фракции привитых сополимеров близки по составу между собой и с исходной смесью с поправкой на реакции (1) и (2) (табл. 1 и 3, опыты 8, 12, 15). При понижении концентрации ПС*, также как и в работе [1, 2], наблюдается заметный эффект избирательности: количество фракции полимера, состав которой близок к среднему составу исходной смеси (нефракционированный привитый сополимер), составляет 20—30% (фракция 2); наряду с фракцией 2 образуются привитые сополимеры с меньшим содержанием ПВХ (фракция 1) и с существенно большим (фракция 3), чем в исходной смеси (опыты 30 и 31). Аналогично алкилметакрилатам, увеличение молекулярного веса ПС* уменьшает эффект избирательности, например, даже при ПВХ : ПС* = 14 увеличение молекулярного веса с $2 \cdot 10^3$ до $14 \cdot 10^3$ приводит к образованию однородного по составу привитого сополимера (опыт 20). При более низких концентрациях ПС*, например, при ПВХ : ПС* = 40, значительный эффект избирательности наблюдается даже при повышенных молекулярных весах ПС* (опыт 18).

Повышение температуры реакции приводит к понижению эффекта избирательности (опыт 16).

В отличие от ПВХ, взаимодействие ПС* с поли-*n*-хлорстиролом (ПХС) начинается только при 40° и лишь при 50—60° протекает с достаточной скоростью (30—40 мин.).

Основным направлением является реакция металляции в бензольном кольце ПХС с последующим отщеплением хлористого лития за счет хлора соседнего звена, а прививка протекает в очень незначительной степени или вовсе отсутствует (0 — 0,4%). В результате образуется 90—100% (от взятого ПС*) фракции, отвечающей гомополимеру с содержанием лишь следов хлора.

Фракция, отвечающая ПХС, содержит хлора меньше, чем в исходном полимере. Количество образовавшегося хлористого лития, определенное для трех опытов, отвечает взятому ПС* (табл. 4).

При исследовании отдельных фракций ПС и ПХС гидродинамическим и оптическим методами не удалось обнаружить наличия привитых сополимеров: коэффициенты поступательной диффузии и оптическая анизотропия фракций отвечают исходным полимерам.

Экспериментальная часть

Для работы использовали ПВХ в виде 3—5%-ного раствора в тетрагидрофуране. Подготовка растворов полярного полимера (основная цепь) и 5—10%-ного раствора полистироллития в толуоле описаны ранее [1, 2]. Охлажденные до —50—70° растворы ПС* и ПВХ быстро сливали в колбу с мешалкой. За время реакции (10—20 мин.) окраска реакционного раствора менялась от оранжевой (цвет ПС*) через красную, фиолетовую, синюю, зеленую до обесцвечивания, что указывало на окончание реакций. После 2—3-час. выдержки продукт реакции промывали водой для удаления хлористого лития и осаждали метанолом. Часть полимера растворялась в диэтиловом эфире, а остаток в бензоле или в смеси бензола с небольшой добавкой тетрагидрофурана. В единичных случаях оставался остаток после обработки бензолом, который растворяли в тетрагидрофуране.

В большинстве опытов продукт реакции полностью растворялся в диэтиловом эфире или в его смеси с небольшой добавкой бензола.

Выделенные полимеры затем подвергали дробному фракционированию метанолом из 2%-ного раствора в бензоле или в эфире. Диэтиловый эфир, как правило, извлекал гомополимер ПС и привитый сополимер с содержанием 5—10% ПВХ. Количество гомополимера ПС приведено в табл. 1. Привитые сополимеры в табл. 3 группированы в следующем порядке: сополимеры, у которых содержание ПВХ меньше

(фракция 1), равно или близко (фракция 2) и больше (фракция 3), чем у исходного нефракционированного привитого сополимера. Вязкость фракций определяли в бензole, а для ПВХ и образцов, обогащенных им,— в тетрагидрофуране. Содержание хлора в привитом сополимере и фракции гомополимера ПС определяли микрометодом — сожжением в колбе, наполненной кислородом [10]. Для привитого сополимера найденное количество хлора прямо пропорционально только количеству непрореагировавших звеньев ПВХ основной цепи.

Количество непрореагировавшего ПВХ, рассчитанное по разности между взятым количеством ПВХ, выраженным числом звеньев, и взятыми молекулами ПС*, близко совпадает с экспериментально найденным (табл. 1). Распределение звеньев ПВХ вычисляли по расходу ПС* на образование гомополимера (табл. 1) и привитого сополимера (табл. 1). ПХС применяли в виде 3—5%-ного раствора в толуоле. При смешении ПС* с ПХС при 50—70° изменения окраски раствора не наблюдалось. Лишь оранжевая окраска ПС* постепенно ослабевала по мере протекания реакции и исчезала по ее завершении. После переосаждения и отмыки от хлористого лития полученный полимер подвергали селективной экстракции в аппарате Сокслета: диэтиловым эфиром извлекали фракцию, отвечающую гомополимеру ПС; дихлорэтаном извлекали ПХС.

Экспериментальное и расчетное определение количества хлора в выделенных полимерах производили как и для ПВХ; хлористый литьй в промывных водах определяли титрованием 0,1 н. раствором азотнокислого серебра в присутствии флюoresцесцина. Константы седиментации (S) и поступательной диффузии (D) измеряли с применением поляризационной интерферометрической оптики [41—43] при столь малой концентрации растворов, при которой $S = S_0$ и $D = D_0$. Оптическую анизотропию ($\alpha_1 - \alpha_2$) определяли по стандартной методике [12].

Выводы

1. При взаимодействии полистироллития (ПС*) молекулярного веса $2 \cdot 10^3$ с поливинилхлоридом (ПВХ) первый расходуется примерно в одинаковой степени на образование гомополимера (в результате реакции замещения и нуклеофильного отщепления) и привитого полимера. Удельное значение реакции прививки существенно понижается с увеличением молекулярного веса ПС* и не меняется с изменением соотношения взаимодействующих полимеров и температуры.

2. Наличие реакции замещения не нарушает общей закономерности реакции прививки, установленной при взаимодействии ПС* с полиалкилметакрилатами: при малых концентрациях ПС* прививка протекает преимущественно на макромолекулах ПВХ, на которых уже началась реакция, т. е. имеет место избирательный характер реакции. В результате образуются полимеры с различной степенью прививки. Увеличение относительной концентрации и молекулярного веса ПС* уменьшает эффект избирательности.

3. В случае взаимодействия ПС* с поли-*n*-хлорстиролом основной является реакция металляции бензольного кольца ПХС с последующим отщеплением хлористого лития за счет хлора соседнего звена, а реакция прививки практически отсутствует.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1367, 1962.
2. Г. А. Андреева, С. П. Миценгендлер, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 8, 2159, 1966.
3. J. Gallot, E. Frenta, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B1, 329, 1963.
4. H. Gilman, A. H. Naubain, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515, 1944.
5. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963.
6. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 878, 1965.
7. J. Henstenberg, E. Schick, Makromolek. Chem., 74, 55, 1964.
8. P. Kratochvil, Collect. Chechoslov. chem. commun., 29, 2767, 1964.

9. E. J. Agemian, W. Boug, D. I. Seumon, *J. Polymer Sci.*, **10**, 543, 1953.
 10. Н. В. Соколова, Б. А. Орестова, А. Н. Николаева, *Ж. аналит. химии*, **14**, 472, 1959.
 11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962; *Ж. эксп. и теорет. физики*, **22**, 701, 1951; В. Н. Цветков, С. И. Кленин, *Ж. техн. физики*, **28**, 1019, 1958.
 12. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *Ж. эксп. и теорет. физики*, **23**, 690, 1952.
-

REACTION OF POLYSTYRENELITHIUM WITH POLYVINYLCHLORIDE AND POLY-*p*-CHLOROSTYRENE

*S. P. Mitsengendler, K. I. Sokolova, G. A. Andreeva,
A. A. Korotkov, T. Kadyrov, S. I. Klentn, S. Ya. Maqarik*

Summary

At reaction of polystyrenelithium (PS*) with polyvinylchloride (PVC) and poly-*p*-chlorostyrene (PCS) together with graft-copolymers considerable amount of polystyrene with 0—1.7% of chlorine is always formed as the result of (1) lithium substitution on chlorine and (2) nucleophilic abstraction of hydrogen and chlorine. At the reaction of PS* of molecular weight $2 \cdot 10^3$ with PVC the first is expected to be the approximately equal extent to give homopolymer on (1 and 2) and graft-copolymer (3). The shear of grafting reaction is decreased with higher molecular weight of PS* and is not changed at variation of the polymers ratio and temperature. The substitution reaction does not violate the rules of the grafting reaction found for the PS* reaction with alkylmethacrylates. Namely at low PS* concentrations the reaction mainly proceeds on PVC molecules where the reaction have already started and thus in selective way to produce nonhomogeneous product. The increase of relative concentration and molecular weight of PS* decreases the selectivity effect.