Том (А) XVIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1976 № 3

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИСТИРИЛЛИТИЯ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Г. А. Андреева, А. В. Меркурьева, Л. А. Федорова

Исследована реакция полистириллития (ПС-Li) со стереокомплексом изо- и синдиополиметилметакрилата различной степени стереорегулярности и с каждым стереоизомером в отдельности. Установлено, что наличие стереокомплекса как в толуоле, так и в ТГФ приводит к неравномерности распределения прививаемых цепей. При разрушении комплекса кипячением взаимодействие ПС-Li с его компонентами протекает аналогично реакции с радикальным ПММА как в толуоле, так и в ТГФ (т. е. равномерная прививка в ТГФ и неравномерная — в толуоле). Обнаруженное равномерное распределение цепей полистирола при его реакции с отдельными стереоизомерами высокой степени стереорегулярности в толуоле и бензоле сохраняется при кипячении только для синдио-ПММА. Используя данные о конформационных состояниях изо- и синдио-ПММА в растворе, объяснены полученные результаты.

Образование надмолекулярных структур в растворах полимеров может оказать сильное влияние на характер химического взаимодействия макромолекул. Выдвинутая ранее на примере модельных систем полистириллития (ПС-Li) и полиалкилметакрилатов проблема молекулярности и микрогетерофазности растворов реагирующих полимеров [1] неотделима от типа надмолекулярной организации полимеров и степени структурообразования в растворах. В результате упорядочения меняется доступность реакционноспособного звена по отношению ко второму полимерному компоненту, участвующему в реакции. Следствием агрегации макромолекул может явиться различное химическое строение продуктов реакции.

В настоящей работе исследовали вазимодействие ПС-Li с заведомо известной надмолекулярной организацией — стереокомплексом, образующимся при смешении растворов изо- и синдиостереоизомеров ПММА [2—5]. Использовали образцы изо- и синдио-ПММА различной степени регулярности. Реакцию ПС-Li со смесью стереоизомеров и с каждым из них в отдельности проводили в толуоле, бензоле и ТГФ в различных температурных условиях.

При смешении компонентов, содержащих 60% изо- и синдиотриад, стереокомплекс образуется только в ТГФ. Образование его в ТГФ подтверждается измерением оптической анизотропии и характеристической вязкости изо- и синдиокомпонентов в отдельности, а также их смеси (табл. 1). В толуоле характеристическая вязкость смеси соответствует вязкости преобладающего компонента, т. е. в данном случае не наблюдается образование стереокомплекса. Смешение стереоизомеров ПММА такой степени регулярности в толуоле не вызывает существенного изменения в распределении привитых цепей по сравнению с продуктами реакции ПС-Li с каждым из компонентов (табл. 2, опыты 1—4). При взаимодействии ПС-Li с синдиотактическим и атактическим (радикальным) ПММА в тетрагидрофуране наблюдали равномерное распределение ПС по макро-

молекулам «хребта» (табл. 2, опыты 5, 6), тогда как продукт реакции со смесью стереоизомеров является весьма неоднородным по составу (табл. 2, опыт 8, А, Б). Такое различие следует приписать влиянию образовавшегося в ТГФ стереокомплекса. Неоднородным по составу является также продукт взаимодействия ПС-Li с высокомолекулярным изо-ПММА в тетрагидрофуране (табл. 2, опыт 7, А, Б). Неравномерность присоединения ПС-Li в данном случае можно, по-видимому, объяснить образованием надмолекулярной структуры. Наличие структурообразования в высокомолекулярном изо-ПММА показано в ряде работ [6, 7]. Полученные значения

Таблица 1

Характеристика ПММА и его стереокомплекса по данным двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии

Образец	[η], *дл/г* *			Приведенная анизотропия, *см·сек²/г*
	в толуоле	в ТГФ	в ДМФ	
Изо-ПММА	0,37	0,85	1,90	2; −34 *
Синдио-ПММА	0,72	1,28	0,7	0,13; −1,28 *
Комплекс синдио:изо (2:1)	0,73	0,50	0,45	−400; −900 *

* Литературные данные [6, 7, 14].

оптической анизотропии изо-ПММА указывают на заторможенность вращения боковых групп и на значительную степень упорядоченности структуры (табл. 1).

При смешении растворов изо- и синдио-ПММА высокой степени стереорегулярности наблюдается гелеобразование как в ТГФ, так и в толуоле и в бензоле в результате возникновения стереокомплекса. Устойчивость комплекса, характеризуемая по температуре его обратимого распада (температура перехода), меняется в зависимости от растворителя и концентрации раствора. При —78° степень присоединения ПС-Li не превышает 50% (табл. 3, опыт 1). При комнатной температуре комплекс менее плотный, при кипячении он разрушается, поэтому распределение ПС в этих условиях и при температуре перехода соответствует обычной реакции радикального ПММА в толуоле (табл. 3, опыт 1, А—Е). Взаимодействие ПС-Li с отдельными компонентами изо- и синдио-ПММА высокой степени стереорегулярности в толуоле (табл. 3, опыты 3, 4) резко отличается от рассмотренных выше случаев. При температуре реакции —78° наблюдается равномерное распределение макромолекул ПС между цепями ПММА, аналогично распределению, наблюдаемому для радикального ПММА в ТГФ (табл. 3, опыт 3, А и опыт 4, А). При кипячении конформация изо-ПММА, видимо, изменилась, так как взаимодействие его с ПС-Li носит иной характер (табл. 3, опыт 3, В). У синдио-ПММА конформационное состояние осталось без изменений: только 4% фракции имеют частую прививку, а 96% прореагировало соответственно заданному соотношению реагентов (табл. 3, опыт 4, В). При температуре перехода и комнатной температуре распределение привитых цепей занимает промежуточное положение между двумя крайними точками (табл. 3). Объяснить эти факты можно, используя данные о конформационных состояниях изо- и синдио-ПММА в растворе [5, 8]. Можно предположить, что строгая упорядоченность этих структур в растворе толуола способствует равнодоступности реакционноспособных сложноэфирных групп в реакции с ПС-Li.

Исходя из вышеизложенного, а также учитывая данные об ассоциатах макромолекул при достаточно высокой концентрации полимера в растворе [9—11], можно перенести на систему изо- и синдио-ПММА высокой сте-

Таблица 2

Реакция ПС-Li со стереоизомерами ПММА низкой степени стереорегулярности и их смесью
($>C=O/ПС = 10$ *; $M_{ПС\text{-}Li} = 2000$)

Опыт, №	ПММА (микроструктура)	Растворитель	Образец	−78°				Образец	20°				Образец	Кипячение			
				I фракция		II фракция			I фракция		II фракция			I фракция		II фракция	
				вес. доля, %	>C=O/ПС	вес. доля, %	>C=O/ПС		вес. доля, %	>C=O/ПС	вес. доля, %	>C=O/ПС		вес. доля, %	>C=O/ПС	вес. доля, %	>C=O/ПС
1	Радикальный, $M=1\cdot10^5$	Толуол	А	59,2	1,2	40,8	50,0	Б	28,5	1,8	71,5	12,5	В	19,0	7,9	81,0	13,5
2	Синдио, $M=2\cdot10^5$	»	»	64,2	3,9	35,8	33,4	»	28,4	3,9	71,6	14,3	»	50,4	8,0	49,6	14,5
3	Изо, $M=3\cdot10^5$	»	»	61,5	1,4	38,5	52,6	»	50,7	2,6	49,3	25,0	»	56,5	8,2	43,5	15,2
4	Изо + синдио	»	»	63,0	1,7	37,0	55,6	»	51,0	3,5	49,0	17,3	»	23,0	1,7	77,0	12,5
5	Радикальный, $M=1\cdot10^5$	ТГФ	»	70,2	8,3	29,8	10,0	»	97,5	9,5	2,5	12,5	»				
6	Синдио, $M=2\cdot10^5$	»	»	58,4	7,9	41,6	12,9	»	56,2	7,6	43,8	13,8					
7	Изо, $M=3\cdot10^5$	»	»	69,3	4,3	30,7	33,3	»	58,8	5,1	41,2	20,9	»	58,4	7,7	41,6	12,9
8	Изо + синдио	»	»	64,0	1,9	36,0	100	»	67,1	3,1	32,9	57,2	»	57,2	8,8	42,8	12,8

* $>C=O/ПС$ — заданное или полученное число сложноэфирных групп ПММА, приходящееся на одну макромолекулу ПС.

Таблица 3

Реакция ПС-Li со стереоизомерами ПММА высокой степени стереорегулярности и их смесью
($>C=O/ПС = 10$; $M_{ПС\text{-}Li} = 2000$; [ПММА] = 3%)

Опыт, №	Микроструктура ПММА***	Растворитель	Образец	−78° I фракция вес. доля, %	−78° I фракция >C=O/ПС	−78° II фракция вес. доля, %	−78° II фракция >C=O/ПС	Образец	20° I фракция вес. доля, %	20° I фракция >C=O/ПС	20° II фракция вес. доля, %	20° II фракция >C=O/ПС	Образец	Кипячение I фракция вес. доля, %	Кипячение I фракция >C=O/ПС	Кипячение II фракция вес. доля, %	Кипячение II фракция >C=O/ПС	Образец	Температура перехода 44° I фракция вес. доля, %	Температура перехода 44° I фракция >C=O/ПС	Температура перехода 44° II фракция вес. доля, %	Температура перехода 44° II фракция >C=O/ПС
1	Стереокомплекс — изо + синдио (1 : 2)	Толуол	А	58,0	—	42,0	250	Б В	64,8 45,5	1,5 1,5	35,2 54,5	125 123,8	Г	41,0	2,8	59,0	15,4	Д Е	25,7 26,8	1,5 2,2	74,3 73,2	13,9 16,7
2	То же	Бензол						А	71,0	1,4	29,0	80,0						Ж Б	33,4 10,3	2,0 3,1	66,6 89,7	18,9* 6,4**
3	Изо, $M = 3 \cdot 10^5$	Толуол	А	70,2	8,4	29,8	14,5	Б	34,2	6,1	65,8	10,3	В	37,8	2,8	62,2	20,0	Г	34,0	3,0	66,0	13,5
4	Синдио, $M = 3 \cdot 10^5$	Толуол	»	24,0	6,3	76,0	11,1	Б	53,1	4,9	46,9	15,1	»	4,0	1,5	96,0	9,5	»	28,5	4,9	71,5	11,9

* Температура перехода - 5°-10°; [ПММА] = 1,7%. ** Температура перехода 26°. *** ПММА получен по методике [12].

пени регулярности в толуоле выдвинутую ранее гипотезу о реакции ПС-Li с ПММА в тетрагидрофуране, объясняющую равномерное распределение регулирующего ПС по макромолекулам радикального ПММА [1]. Особенности реакции связаны с возникновением микрогетерофазной системы при смешении растворов ПММА и ПС-Li. Реакционная смесь в этом случае представляет собой коллоидный раствор. Микрофаза по составу повторяет исходный раствор ПММА, а макрофаза — раствор ПС-Li. Скорость реакции лимитируется диффузией ПС-Li из одной фазы в другую. После смешения компонентов концентрация ПС-Li в микрофазе незначительна и реакция идет медленно. Все макромолекулы ПММА в микрофазе находятся в равном положении по отношению к полимерному металлоорганическому соединению и поэтому происходит равномерное распределение полистирольных цепей по макромолекулам «хребта». При нагревании такие ассоциаты могут обратимо диссоциировать [11], но, очевидно, конформация цепей синдио-ПММА в толуоле не претерпевает значительных изменений даже при кипячении, и реакционноспособные сложноэфирные группы сохраняют свою равнодоступность.

Стереокомплекс готовили смешением растворов отдельных компонентов в толуоле, бензоле и ТГФ. Концентрацию ПММА варьировали от 0,3 до 0,17 *моль/л*. Переходное состояние наблюдали при 44° в толуоле, 20° в бензоле при концентрации ПММА 0,3 *моль/л* и в области температур от −5 до 10° в толуоле для [ПММА]= =0,17 *моль/л*.

Получение ПС-Li, взаимодействие его с ПММА и анализ полученных продуктов проводили по методике, описанной ранее [13]. Привитый сополимер был разделен на фракции сочетанием методов экстракции и дробного фракционирования. Диэтиловым эфиром извлекается фракция, обогащенная ПС, ацетонитрилом – обогащенная ПММА. Фракция среднего состава (остаток) экстрагируется в последнюю очередь бензолом. После грубого разделения экстракцией продукты реакции прививки фракционировали методом осаждения, используя систему бензол – хлорбензол (1 : 1) – петролейный эфир.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 26 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. А. Андреева, А. А. Коротков,* Высокомолек. соед., *А12*, 95, 1970.
2. *A. M. Liquori, G. Anzuino, V. M. Coiro, M. D'Alagni, P. Desantis, M. Savino,* Nature, *206*, 358, 1965; J. Polymer Sci., *B4*, 943, 1966.
3. *R. Chiang, J. Burka, J. Threlkeld, T. A. Orofino,* J. Phys. Chem., *70*, 3591, 1966.
4. *M. Mihailov, S. Dirlikov, N. Peeva, Z. Georgieva,* Macromolecules., *6*, 511, 1973.
5. *Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб,* Высокомолек. соед., *А9*, 580, 1967.
6. *А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков,* Высокомолек. соед., *А12*, 2103, 1970.
7. *М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник, Ю. Б. Америк,* Высокомолек. соед., *Б15*, 150, 1973.
8. *B. Schneider, J. Stokr, S. Dirlikov, M. Mihailov,* Macromolecules, *4*, 715, 1971.
9. *В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев,* Докл. АН СССР, *159*, 885, 1964.
10. *С. Я. Френкель и др.,* Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 22; *Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель,* Мол. биол., *2*, 29, 1968.
11. *N. Hirai,* J. Polymer Sci., *39*, 435, 1959; *40*, 255, 1959.
12. *В. Н. Красулина, А. С. Хачатуров, Н. В. Михайлова, Б. Л. Ерусалимский,* Высокомолек. соед., *Б12*, 303, 1970.
13. *С. П. Мицензендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков,* Высокомолек. соед., *4*, 1366, 1962.
14. *В. Н. Цветков, Н. И. Бойцова,* Высокомолек. соед., *2*, 1176, 1960.