

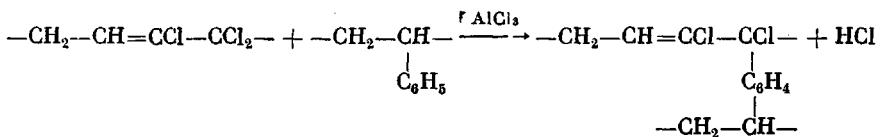
УДК 541(64+127):539.199

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ ПАРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ (НА ПРИМЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3 С ПОЛИСТИРОЛОМ)

*Коршак В. Б., Супрун А. П., Воинцева И. И.,  
Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А.,  
Бирштейн Т. М., Канева Е. Н.*

Проведен теоретический и экспериментальный анализ взаимодействия двух типов разнородных макромолекул в растворе, приводящего к образованию парных полимеров. С помощью анализа строения и свойств полученных продуктов методами рефрактометрии, вискозиметрии, седиментации, статистического анализа и т. д. показано, что парные полимеры представляют собой системы типа «клубок в клубке», связанные между собой химическими связями в зоне взаимопроникновения.

В работе [1] было показано, что в условиях реакции Фриделя — Крафтса поли-1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 (ПТХБ), содержащий легкоподвижные аллильные атомы хлора, вступает во взаимодействие с ПС, и между двумя разнородными макромолекулами образуются химические связи по схеме



Полимакромолекулярные образования, полученные при химическом взаимодействии двух различающихся по химическому строению типов макромолекул по функциональным группам, расположенным вдоль их цепей, будем называть парными макромолекулами (или парными полимерами). Парные полимеры отличаются от блок-сополимеров тем, что макромолекулы связаны химическими связями, расположенными вдоль цепей, а не по концевым группам, от привитых сополимеров — тем, что разнородные макромолекулы связаны между собой многими поперечными химическими связями; от лестничных полимеров — тем, что «тяжи» лестниц образованы разнородными макромолекулами.

В данной работе выполнены машинные эксперименты, моделирующие процесс взаимодействия двух разнородных полимеров в растворе, и проведено экспериментальное исследование кинетики образования парных макромолекул и свойств их растворов.

**1. Теоретический анализ.** Процесс множественного химического взаимодействия двух макромолекул в разбавленном растворе моделировали динамическим методом Монте-Карло: две цепи А и В генерировали на простой кубической решетке при запрете самопересечений (условия хорошего растворителя) или при сохранении запрета самопересечений и понижения энергии на величину  $\varepsilon = 3kT$  при каждом контакте звеньев, т. е. при попадании валентно-несвязанных звеньев одной или разных цепей в соседние узлы решетки (условия  $\theta$ -растворителя). При этом предполагали, что цепи А и В полностью эквивалентны по гибкости, по отношению к качеству растворителя (энергии контактов  $\varepsilon_{AA}$ ,  $\varepsilon_{AB}$  и  $\varepsilon_{BB}$  одинаковы) и по степени полимеризации  $N_A = N_B = N$ . Эти условия, особенно первые два, являются упрощающими.

Исходные положения и конформации цепей моделировались независимо внутри

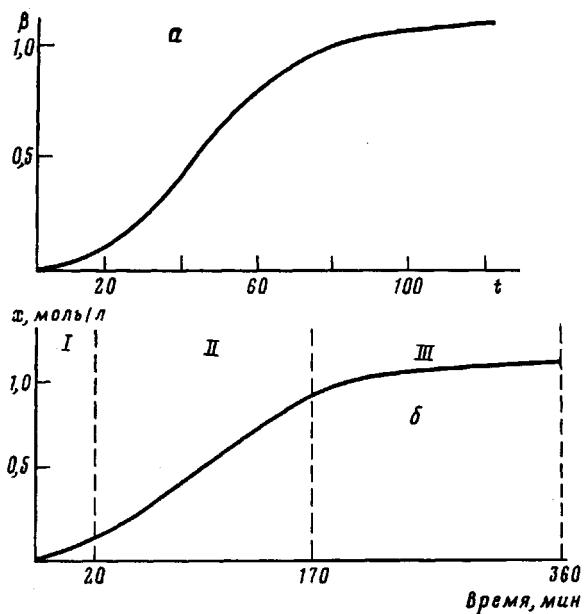


Рис. 1. Кинетическая кривая, полученная в машинном эксперименте (а) и экспериментальная кривая (б). а:  $N=16$ ;  $\varepsilon=0$ ;  $P=0.9$ ;  $\beta$  – относительное число химических связей; б: ПТХБ : ПС = 50 : 50 мол.%;  $[AlCl_3] = 0.3$  моля;  $c_0 = 8.36 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $20^\circ$

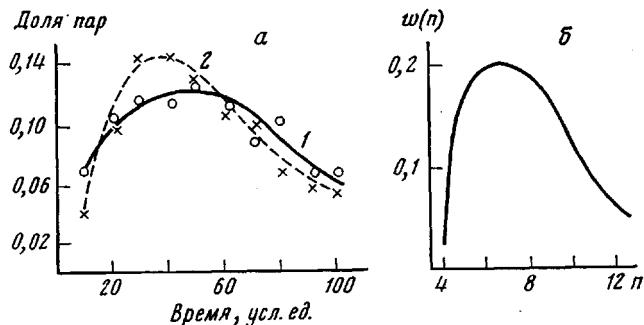


Рис. 2. Функции распределения по времени (а) и по числу химических связей в конечном состоянии (б). а: 1 –  $N=16$ ,  $t=m/2N$ ; 2 –  $N=32$ ,  $t'=t/2$ ;  $\varepsilon=0$ ;  $P=0.9$ ; б:  $N=16$ ,  $\varepsilon=0$

куба размером  $48 \times 48 \times 48$ . Затем в течение некоторого времени, достаточного для перестройки конформации цепей, осуществлялось их движение без межцепного химического взаимодействия, что необходимо для установления равновесного состояния. Движение осуществлялось путем перескока подвижных единиц из двух и трех связей, как описано в работе [2]. Затем проводился параллельный перенос цепи В в сторону А до появления первого межцепного контакта. На этом предварительный этап моделирования заканчивался и начиналось моделирование реакции множественного межцепного химического взаимодействия с отсчетом времени от начала реакции.

Процедуру проводили в следующем порядке: 1) случайным образом выбирали номер звена (узла решетки); 2) если звено уже химически связано, оно считалось неподвижным (возврат к п. 1), 3) если звено не связано, делали попытку к его движению по правилам, изложенным в работе [2]; 4) проверяли наличие контактов со звеньями другой цепи; предполагали, что взаимодействие может происходить между контактирующими звеньями разных цепей; вероятность химической связи обозначили  $P$ ; если рассматриваемое звено контактирует с  $k$ -звеньями другой цепи, то суммарная вероятность взаимодействия  $P_k = \frac{kP}{1 - P + kP}$ ; 5) если взаимодействие произошло, то разыгрывается, с каким именно из  $k$ -звеньев, контактирующих с данным, оно реализуется. Предполагали, что каждое звено может образовывать только одну химическую связь. Далее процедуру повторяли сначала, пока количество химических связей в паре цепей не становилось практически постоянным (реакцию считали законченной). Мерой времени  $t$  является  $t=m/2N$ , где  $m$  – число выборов звена (по пункту 1).

Расчетная кинетическая кривая процесса взаимодействия двух разнородных макромолекул состоит из трех участков (рис. 1, а). Медленный ход процесса на начальном участке можно объяснить, по-видимому, тем, что молекулы на этой стадии касаются друг друга лишь периферией. Затем происходит втягивание клубков макромолекул друг в друга, контактов становится больше, и процесс ускоряется с последующим переходом к насыщению.

Функция распределения по времени реакции множественного химического взаимодействия весьма широка (рис. 2, а). Видимо, это связано с распределением цепей по конформациям, которые могут быть удачными и неудачными для взаимодействия. При удвоении ММ длительность реакции возрастает в 2 раза при сохранении вида функции распределения (с учетом точности).

Таблица 1

Выход, состав и свойства продуктов взаимодействия ПТХБ с ПС на разных стадиях реакции

( $[AlCl_3]=0,3$  моль/1 моль ПТХБ;  $c_0=8,36 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 20°; ПТХБ : ПС = 50 : 50 (мол. %))

Стадия реакции	Время, мин	$x \cdot 10^{-2}$ , моль/л	$\theta$ , %	Выход ПС, %	Выход фракций, %			Содержание хлора, %			$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ , дл/г
					A	B	C	A	B	C		
Исходная смесь	0	0	0	100	—	—	—	40,69	—	—	290	1,20
I	20	0,091	1,1	20	100	—	—	41,34	—	—	573	0,97
II	170	0,729	8,7	17	56	44	—	42,55	42,75	—	508	2,28
III	270	0,793	9,4	15	30	58	12	43,42	39,44	42,14	459	2,20
	360	0,786	9,4	13	30	54	16	41,51	41,01	41,98	—	1,25

\* На стадии I реакции фракция А, на стадиях II и III фракции В.

На рис. 2, б показана функция распределения по числу химических связей в конечном состоянии. Среднее «конечное» число связей  $n=8-8,5$  для цепей  $N_A=N_B=16$  (при  $\varepsilon=0$ ,  $\varepsilon/kT=-0,3$ ,  $P=0,9$  и  $P=0,5$ ) и  $n=12,5$  при  $N_A=N_B=32$ . При этом клубки втягиваются друг в друга: средний квадрат расстояния между их центрами инерции равен 4,5–5,7 при  $N_A=N_B=16$  и 14 при  $N_A=N_B=32$  (при образовании первой химической связи он был равен соответственно 15–17 и 31). При этом каждая из цепей поджимается, о чем свидетельствуют значения среднего квадрата расстояния  $\bar{R}^2$  между концами цепей (26 в начале реакции и 18 в конце реакции при  $N=16$ ,  $\varepsilon=0$ ,  $P=0,9$ ).

Между цепями имеется много межмолекулярных контактов, которые, однако, не могут привести к образованию химических связей. Число таких контактов равно 10–12 при  $N=16$  и 18 при  $N=32$ . Обнаружена также повышенная (почти вдвое выше средней) вероятность химического взаимодействия звеньев, расположенных близко к концам цепей.

2. Экспериментальный анализ. Реакцию между двумя полимерами проводили, смешивая раствор смеси ПТХБ и ПС с раствором  $AlCl_3$  в кювете интерферометра ЛИР-1. Растворителем служил нитробензол. Для реакции использовали ПТХБ с  $M=150\,000$  и ПС с  $M=400\,000$ , характеристика которых дана в работе [1]. Кинетику реакции изучали рефрактометрическим методом, описанным в работе [3]. Константу скорости реакции рассчитывали по уравнению реакции второго порядка. Глубину реакции  $\theta$  определяли как отношение концентрации химически связанных звеньев  $x$  к максимально возможному числу связей  $c_0$ , т. е. к исходной концентрации одного из полимеров в растворе:  $\theta=(x/c_0) \cdot 100\%$ .

Экспериментальные исследования включали два этапа: изучали изменения, происходящие в реакционной среде при взаимодействии эквимольных количеств ПТХБ и ПС, с глубиной реакции, и изучали влияние условий реакции на ее скорость и глубину.

В первой серии экспериментов в моменты реакции, соответствующие перегибам на кинетической кривой (рис. 1, б), реакцию останавливали, осаждая полимер метиловым спиртом; выделенные продукты последовательно экстрагировали в аппарате

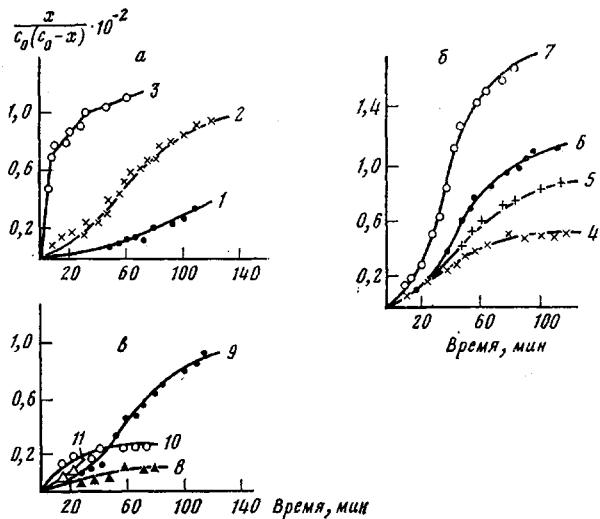


Рис. 3. Кинетические кривые, полученные при изменении температуры (а), концентрации катализатора (б) и полимеров (в) в растворе. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2

Сокслета серным эфиром (для отделения не вступившего в реакцию ПС),  $\text{CCl}_4$  (для выделения фракции А) и хлороформом (для выделения фракции В). Из экстрактов выделяли соответствующие продукты, осаждая их метиловым спиртом; нерастворимую в хлороформе фракцию С сушили до постоянного веса (табл. 1). Состав полимеров оценивали по данным элементного анализа на хлор. Характеристическую вязкость измеряли в бензоле при  $25^\circ$ .

Фракционирование полимера А осуществляли методом распределения между двумя жидкими фазами в системе тетрахлорэтан – фенол – гептан из 0,25%-ного исходного раствора при  $28 \pm 0,1$  по методике работы [4]. Вязкости фракций измеряли в тетрахлорэтане и бензоле при  $25 \pm 0,05$ . Константы седиментации  $S_0$  для ряда фракций рассчитывали из данных скоростной седиментации. Опыты проводили на ультрапентрифуге 3170B фирмы МОМ (Венгрия) в бензоле при температуре ротора  $25^\circ \pm 0,1$  и скорости его вращения 50 000 об/мин. Молекулярные массы  $M_{S_0}$  рассчитывали по формуле Флори – Манделькерна [5]

$$M_{S_0}^{1/3} = \frac{S_0 \eta_0}{(1 - V\rho_0)} \cdot N_A \cdot \frac{[\eta]^{1/3}}{\Phi^6 p^{-1}},$$

где  $\eta_0$  – вязкость бензола, равная  $6,04 \cdot 10^{-3}$  П;  $\rho_0$  – плотность бензола, равная  $0,876 \text{ г}/\text{см}^3$ ;  $V$  – удельный парциальный объем полимера,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $N_A$  – число Авогадро;  $\Phi^6 p^{-1}$  – инвариант Флори, который принят равным  $2,6 \cdot 10^6$ . Удельный парциальный объем  $V$  и плотность  $\rho_0$  измеряли пикнометрически.

Во второй серии экспериментов изучали влияние концентрации катализатора, концентрации полимеров в растворе и температуры на глубину и скорость реакции (рис. 3).

На экспериментальной кинетической кривой (рис. 1, б) можно выделить три участка с различным наклоном, следовательно, реакция между двумя полимерами проходит в три стадии.

На стадии I (через 20 мин от начала реакции) был выделен хорошо растворимый полимер А. Экстракцией серным эфиром из него удалось выделить только 20% непрореагировавшего ПС, т. е. 80% взятого в реакцию ПС к этому времени уже связано с ПТХБ. ММ полимера А увеличилась в 2 раза по сравнению с исходной смесью полимеров, а характеристическая вязкость при этом уменьшилась (табл. 1). Скорость реакции на стадии I невелика ( $k_1 = 0,5 \cdot 10^{-4}$  (моль/л) $^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ; глубина реакции  $\theta$  составляет  $\sim 1\%$ , что соответствует замещению хлора в каждом сотом звене макромолекулы ПТХБ (имеется ввиду среднестатистическая величина)).

Фракционирование и исследование ММР полимера А показало, что он полидисперсен (коэффициент полидисперсности 12); логарифмическая зависимость  $[\eta]$  от  $M_{S_0}$  в различных растворителях, а также зависимость  $S_0$  от  $M_{S_0}$  в бензоле нелинейны во всем диапазоне исследованных ММ (рис. 4, 5), что характерно для разветвленных полимеров. Разветвленные

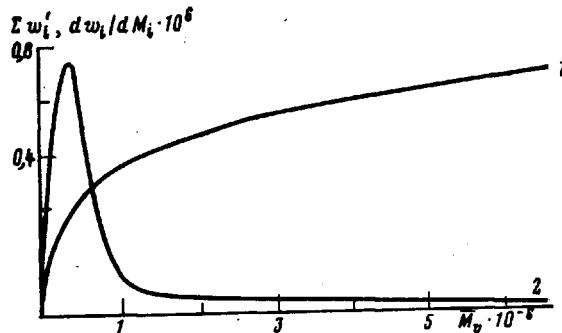


Рис. 4. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР полимера А

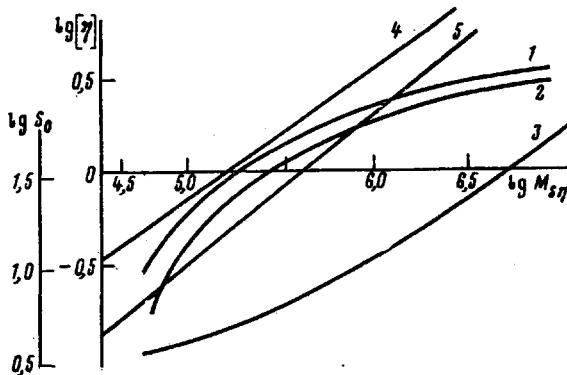


Рис. 5. Зависимость вязкости (1, 2) и констант седиментации (3) от ММ фракций исследуемого образца. Растворители – бензол (1, 3), тетрахлорэтан (2); 4, 5 – лит. данные для ПТХБ и ПС [6, 7]

полимеры, как известно, принимают форму компактных клубков, что, очевидно, приводит к уменьшению  $[\eta]$  при одновременном увеличении ММ, которое наблюдается при образования полимера А из исходной смеси полимеров.

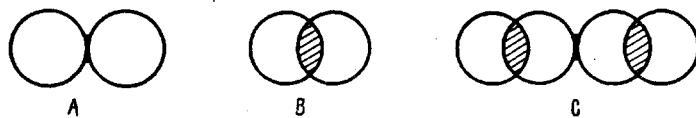
На стадии II реакции (20–170 мин) наблюдается превращение полимера А в полимер В, который также хорошо растворим во многих органических растворителях, но по сравнению с исходной смесью и полимером А теряет растворимость в  $\text{CCl}_4$ , что позволяет разделить эти две фракции парного полимера.

Как видно из табл. 1, превращение полимера А в полимер В не сопровождается заметным изменением состава и ММ полимера, т. е. протекает в сформировавшихся на стадии I частицах. Скорость реакции на стадии II резко возрастает, константа скорости увеличивается более чем в 2 раза:  $k_2 = 1,1 \cdot 10^{-4}$  (моль/л) $^{-1}$ ·мин $^{-1}$ . Такое автоускорение характерно для реакций внутримолекулярного спшивания макромолекул с реакционноспособными группами, причем скорость реакции и ускорение увеличиваются с ростом цепи [8]. Ориентировочная оценка энергии активации на стадиях I и II дает значения  $E_1 \sim 96,6$  кДж/моль и  $E_2 \sim 37,4$  кДж/моль.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что на стадии I реакции преобладает межмолекулярная реакция — активное соударение разнородных макромолекулярных клубков и возникновение между макромолекулами небольшого числа химических связей в зоне контакта. На стадии II преобладает внутримолекулярная реакция, при которой уже связанные разнородные макромолекулярные клубки втягиваются друг в друга, реакция протекает внутри зоны взаимопроникновения и заключается в увеличении количества химических связей между разнородными макромолекулами. При этом глубина реакции  $\theta$  достигает  $\sim 10\%$ , что соответ-

ствует замещению хлора на ароматический остаток в каждом десятом звене ПТХБ.

На стадии III реакции (170–360 мин) наблюдается превращение полимера В в плавкий, труднорастворимый полимер С, который растворяется только при нагревании в нитробензоле и тетрахлорэтане (табл. 1). Можно предположить, что на этой стадии преобладает образование химических связей между непрореагировавшими участками парных макромолекул и образуются агрегаты, состоящие из нескольких пар, связанных небольшим числом химических связей. Схематическое изображение взаимодействия двух макромолекулярных клубков на разных стадиях реакции показано ниже (заштрихованная область — зона взаимодействия).



Предложенный на основании экспериментальных данных механизм образования парных полимеров в основном согласуется с выводами теоретического анализа множественного химического взаимодействия двух макромолекул, выполненного путем машинного эксперимента методом Монте-Карло. Найденная в машинном эксперименте теоретическая кинетическая кривая полностью воспроизводит ход экспериментальной кинетической кривой (рис. 1). Необходимо отметить, что в машинных экспериментах реагирующие макромолекулы полагались полностью эквивалентными по гибкости, по степени полимеризации, по отношению к качеству растворителя и термодинамически совместимыми. Однако взаимодействующие макромолекулы ПТХБ и ПС термодинамически несовместимы, обладают различной гибкостью цепи, а также различным средством к растворителю. Кроме того, машинные расчеты выполнены для разбавленного раствора, в котором  $[\eta] \cdot c < 1$  ( $c$  — концентрация раствора, г/дл), а реальные опыты проводили в полуразбавленных растворах, где  $[\eta] \cdot c > 1$ . В машинном эксперименте получен вывод об уменьшении  $[\eta]$  образующихся полимеров в ходе реакции; в реальных опытах уменьшение  $[\eta]$  наблюдается только на стадии I. На стадии II происходит значительное увеличение  $[\eta]$  при неизменной ММ (табл. 1). Это увеличение может быть обусловлено несколькими причинами: в ходе реакции может меняться взаимодействие полимера с растворителем; само химическое взаимодействие в зоне взаимопроникновения может приводить к некоторому распрямлению макромолекул; наконец, непрореагировавшие части разнородных макромолекулярных клубков могут отталкиваться ввиду несовместимости исходных полимеров с образованием макромолекул анизометричной формы.

Вследствие такого отталкивания, очевидно, не может быть достигнута большая глубина реакции при взаимодействии двух несовместимых полимеров; отчасти это может быть связано также с разнозвездностью реагирующих полимеров ПТХБ и ПС, содержащих в своем составе аномальные звенья, не способные участвовать в реакции [9, 10].

Следует отметить, что фракция А легко образуется во всех растворителях и во всех растворителях характеризуется низкими значениями  $[\eta]$ ; напротив, характеристическая вязкость фракции В очень сильно изменяется в зависимости от качества растворителя, а ее образование быстрее происходит в термодинамически плохих растворителях, где велика вероятность внутримолекулярных контактов (например, в дихлорэтане). Очевидно, в плохих растворителях увеличивается область взаимопроникновения макромолекулярных клубков, внутри которой осуществляется взаимодействие функциональных групп полимеров. Тем не менее для каждого растворителя можно подобрать условия, позволяющие выделить любую фракцию — А, В или С (при этом  $\text{AlCl}_3$  надо вводить в виде раствора в нитробензоле, чтобы реакция протекала в гомогенных условиях).

На стадии III реакции наблюдается некоторое уменьшение  $[\eta]$  и ММ полимера В (табл. 1), что, скорее всего, можно объяснить переходом в нерастворимое состояние в первую очередь наиболее высокомолекулярных фракций парного полимера.

Поскольку механизм реакции различен на каждой стадии реакции, изменения условия ее проведения, можно регулировать процесс и направлять его в нужную сторону. Как видно из табл. 2, повышение температуры и концентрации катализатора позволяет увеличить глубину реакции  $\theta$  ( $\theta$  сравнивали при одинаковом времени  $t=60$  мин). При этом повышение температуры в большей степени ускоряет стадию I реакции (активное соударение макромолекул), тем самым стимулируя процессы беспорядочного

Таблица 2

Влияние условий реакции на ее глубину и скорость

Опыт, №	T°	$\{\text{AlCl}_3\}$ , моль/моль ПТХБ	$c_0$ , моль/л (%)	$\theta_{60}$ , %	$k_1 \cdot 10^4$ , (моль/л) $^{-1}$ · мин $^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4$ , (моль/л) $^{-1}$ · мин $^{-1}$
1	10	0,30	0,084	0,8	0,12	0,14
2	20	0,30	0,084	3,6	0,50	1,10
3	30	0,30	0,084	7,4	11,0	1,28
4	20	0,20	0,084	2,9	0,50	0,60
5	20	0,25	0,084	3,9	0,50	0,85
6	20	0,30	0,084	3,6	0,50	1,10
7	20	0,35	0,084	9,6	1,67	4,20
8	20	0,30	0,068 (1,5)	1,1	0,16	0,20
9	20	0,30	0,084 (2,0)	3,6	0,50	1,10
10	20	0,30	0,115 (2,5)	1,8	0,76	0,16
11	20	0,30	0,183 (3,5)	0,5	0,63	—

ветвления. Увеличение концентрации катализатора в большей степени стимулирует стадию II — внутримолекулярную реакцию увеличения числа химических связей между разнородными макромолекулами. Особенно большое значение имеет исходная концентрация полимеров в растворе: значительная глубина и скорость внутримолекулярной реакции может быть достигнута только в растворе средней концентрации ( $\sim 2\%$ ,  $[\eta] \cdot c = 3$ ). Очевидно, в более разбавленных растворах не достигается достаточно глубокое взаимопроникновение реагирующих макромолекулярных клубков, и образуется только полимер А. В более концентрированных растворах образующийся на стадии I полимер А быстро превращается в полностью нерастворимый полимер, минуя стадию образования полимеров В и С. Подобно повышению температуры и увеличению концентрации раствора действует и интенсивное перемешивание реакционной среды в ходе реакции, которое стимулирует образование труднорастворимого парного полимера С.

Таким образом, проведенное исследование показало, что изменения условия синтеза, можно получать продукты взаимодействия двух разнородных макромолекул — полимакромолекулярные соединения различного строения и свойств, что расширяет возможности получения новых полимерных соединений.

Авторы благодарят С-С. А. Павлову и Г. И. Тимофееву за помощь в расчетах и участие в обсуждении результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Супрун А. П., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1002.
- Бирштейн Т. М., Гридинев В. Н., Готлиб Ю. Я., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1398.
- Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Казанцева В. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2447.
- Gardienko A. Faserforsch. und Textiltechn., 1953, B. 4, № 11, S. 499.
- Mandelkern L., Flory P. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 2, p. 212.

6. Соболева Т. А., Супрун А. П., Павлова С. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 1, с. 89.
7. Цвегков В. Н., Эскин В. Б., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964, с. 418.
8. Плате Н. А., Ноа О. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 467.
9. Польсман Г. С., Гинзбург Л. В., Кузьмичский А. С., Медведева А. М., Соколовский А. А., Шашков А. С., Соболева Т. А., Беляевский А. Б. В кн.: Кинетика и механизм полиреакций. Будапешт, 1969, т. 5, с. 61.
10. Grassie N., Kern W. W. Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, № 6, p. 1050.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
10.I.1983

**KINETICS AND MECHANISM OF THE FORMATION OF POLYMERS,  
CONSTRUCTED OF PAIRED MACROMOLECULES (AS EXEMPLIFIED BY  
THE INTERACTION OF POLY-1, 1, 2-TRICHLOROBUTADIENE-1,3  
WITH POLYSTYRENE)**

*Korshak V. V., Suprun A. P., Vointseva I. I.,  
Mustafaeva B. B., Slonimskii G. L., Askadskii A. A.,  
Birshtein T. M., Kaneva Ye. N.*

**S u m m a r y**

Theoretical and experimental analysis of the interaction of two types of different macromolecules in solution, resulting in the formation of paired polymers, has been performed. Analyzing the structure and properties of the obtained products by the methods of refractometry, viscometry, statistical analysis etc. it has been demonstrated that paired polymers were the systems of the «coil in coil» type, the coils having been interconnected with chemical bonds in the region of interpenetration.