

УДК 541.64:547.672

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПИВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО
ПОЛИСТИРОЛА ПРИ РЕАКЦИИ
С 9,10-бис-(ХЛОРМЕТИЛ)АНТРАЦЕНОМ**

*Краковянк М. Г., Ананьева Т. Д., Ануфриева Е. В.,
Некрасова Т. Н., Кленин С. И., Кривобоков В. В.,
Скорогодов С. С.*

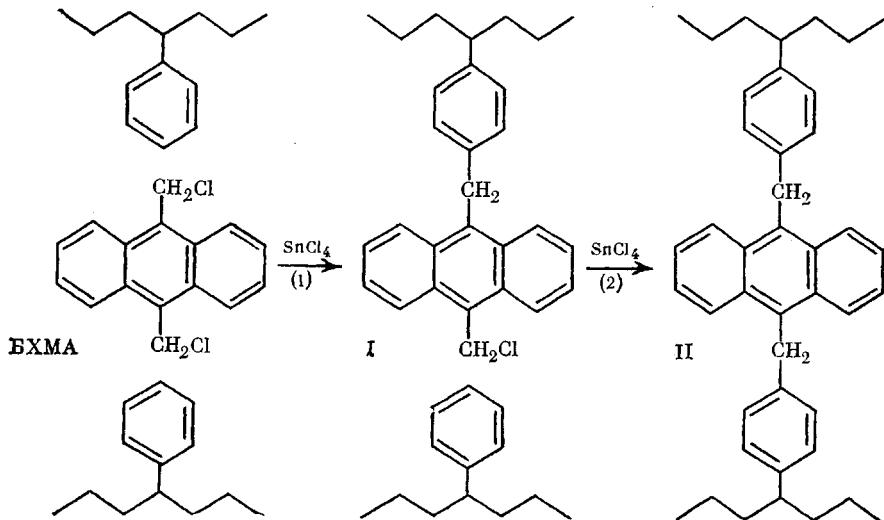
На примере спивания линейных цепей ПС 9,10-бис-(хлорметил)антраценом на молекулярном уровне исследован процесс формирования топологической структуры сетчатого полимера на стадии образования растворимых структурных зародышей полимерной сетки. С помощью УФ-спектроскопии, поляризованной люминесценции и гидродинамических методов изучены реакция образования, содержание и распределение по спивающим макромолекулам мостиков различных типов. Установлено, что при образовании сетчатого полимера развивается структурная гетерогенность полимерной системы, связанная с неоднородностью распределения внутримолекулярных и межцепных спивок.

Развитие методов синтеза сетчатых полимеров с требуемыми характеристиками связано с исследованием влияния условий получения сетчатого полимера на его структуру и свойства. Экспериментальное изучение процессов образования и структуры нерастворимых сетчатых полимеров на молекулярном уровне является сложной задачей [1]. Можно полагать, что исследование еще полностью растворимых структурных зародышей будущей полимерной сетки позволит получить количественную информацию об особенностях образования пространственных полимерных структур и их строения [1–3].

При исследовании формирования сетчатого полимера в процессе спивания линейных цепей с определенными молекулярно-массовыми характеристиками к числу основных задач относятся изучение кинетики образования спивающих мостиков и их распределения в полимере, определение содержания и соотношения внутри- и межцепных спивок. Условия для изучения указанного круга вопросов при таком низком содержании спивающих мостиков в полимере, которое не приводит еще к появлению нерастворимой фракции (т. е. в среднем менее одной межцепной спивки на линейную цепь [2, 3]), могут быть созданы при использовании спивающих агентов специально подобранный структуры. Структура спивателя должна обеспечить не только возможность определения (с помощью электронных спектров поглощения) суммарного количества спивающего агента, прореагировавшего с макромолекулами полимера на начальных стадиях спивания, но и возможность количественной оценки относительного содержания «однозацепленных» (структура I) и «двузацепленных» (т. е. образовавших мостики (II)) фрагментов спивателя (см. схему, стр. 2072).

В качестве спивающего агента целесообразно применить реагент, содержащий группы с более длинноволновым (чем у полимерных звеньев основной структуры) поглощением и высоким значением коэффициента экстинкции. Количественный анализ соотношения одно- и двузацепленных фрагментов спивателя может быть проведен на основе изучения их динамических характеристик, существенным образом различающихся для структур I и II [4]. Параметры, характеризующие динамические свойства фрагментов спивателя при низком их содержании в полимере, могут быть определены чувствительным методом поляризованной люминесценции [4, 5], если молекулы спивателя содержат люминесцирующие группы. В качестве группировок, входящих в состав молекул спивающего агента и обладающих необходимым для применения метода поляризованной лю-

минесценции комплексом оптических свойств, мы использовали 9,10-ди-алкилантраценовые группы, в качестве бифункционального реагента — 9,10-бис-(хлорметил)антрацен (БХМА).



Применение антраценсодержащего бифункционального мономера, сочетание оптических и гидродинамических методов исследования позволили нам ранее получить новые данные о закономерностях формирования и об особенностях топологической структуры сетчатых полимеров, образующихся при сополимеризации моно- и бифункционального мономеров [3]. Настоящая работа посвящена исследованию процесса формирования сетчатого полимера при спшивании линейных цепей ПС с помощью бис-галогидметильных производных ароматических углеводородов [6, 7].

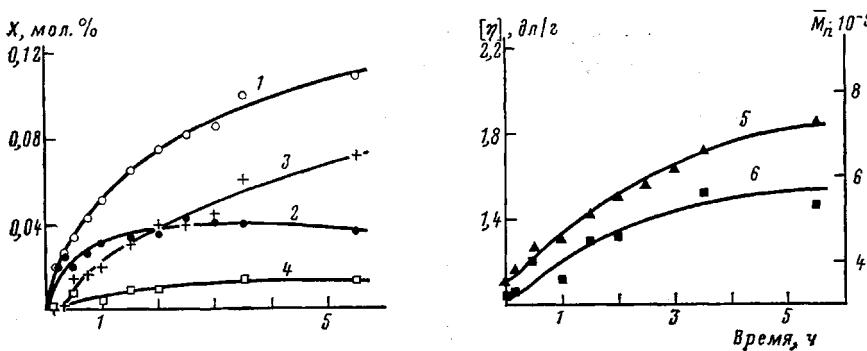
В качестве спицаемых полимеров использованы ПС-1, полученный свободнорадикальной полимеризацией, с $[\eta]=1,0 \text{ дL/g}$ (толуол, 25°), $\bar{M}_n=280\,000$ [8], $\bar{M}_w=150\,000$ и ПС-2, полученный методом анионной полимеризации¹ (инициатор — вторичный этилтилтий, растворитель — бензол), с $[\eta]=1,1 \text{ дL/g}$ (толуол, 25°), $\bar{M}_n=325\,000$, $\bar{M}_w=320\,000$. БХМА синтезировали и очищали по методике [9]. Реакцию между ПС и БХМА проводили в запаянных ампулах при 60° (растворитель — сухой *o*-дихлорбензол; катализатор — SnCl_4 , который перегоняли в токе аргона и дозировали в виде растворов в *o*-дихлорбензole определенных концентраций). После проведения реакции полимеры выделяли, осаждая их 10-кратным объемом метанола, очищали многократным переосаждением и сушили в вакууме при комнатной температуре. Содержание антраценовых групп определяли методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре «Specord UV-VIS» (ГДР). Измерения параметров седиментации полимеров проводили на ультракентрифуге МОМ-3170 (Венгрия), концентрацию растворов варьировали от 0,05 до 0,30 г/дл, скорость вращения ротора — от 30 000 до 55 000 об/мин. Для вискосиметрических измерений использовали капиллярные вискосиметры. \bar{M}_n полимеров определяли с помощью мембранных осмометра Хьюлетт — Паккард 502¹. Для определения раздельного содержания структур I и II в полимерах использовали соотношение

$$1/\tau = \alpha_I/\tau_I + (1 - \alpha_I)/\tau_{II},$$

где α_I и α_{II} — доли структур I и II; $\alpha_I + \alpha_{II} = 1$; τ_I и τ_{II} — времена, описывающие подвижность участков цепей, свободных от мостиковых связей (τ_I) или связанных мостиками (τ_{II}). $\tau_I = 5,4 \text{ нс}$ [4]; это же значение τ получено для полимерной системы, образующейся в результате 10-минутной реакции между ПС и БХМА. $\tau_{II} = 16 \text{ нс}$ [10]; таким же значением характеризуется подвижность участков полимерной системы — фракции, выделенной из полимера при высокой степени завершенности реакции между ПС и БХМА. Значения поляризации люминесценции, используемые для определения времен релаксации [4, 5, 11], измеряли на установке, описанной в работе [11].

Особенности топологической структуры и свойств сетчатых полимеров, образующихся при спшивании полимерных цепей данного химического строения и молекулярно-массовых характеристик, определяются спицующими мостиками (их количеством, распределением в полимерной системе, соотношением внутри- и межцепочных мостиковых связей).

¹ Авторы благодарны В. Н. Эгоннику за помощь при получении ПС узкого ММР и Г. В. Синицыной за определение значений \bar{M}_n исследованных полимеров.



Изменение строения и свойств полимеров, образующихся при взаимодействии ПС-2 с БХМА, в зависимости от длительности реакции: 1 — суммарное содержание антраценовых групп (фрагментов БХМА) в полимере; 2 — содержание однозацепленных фрагментов БХМА (структура I); 3 — общее содержание спивающих мостиков (структура II); 4 — содержание эффективных межцепенных спивающих мостиков; 5 — $[\eta]$ (толуол, 25°); 6 — \bar{M}_n . Условия реакции: $[ПС]=5$ г/дл; $[БХМА]=0,16$ моля на 100 звеньев ПС; $[SnCl_4]:[БХМА]=3:1$; 60°. X — количество антраценсодержащих звеньев в полимере

Образование спивающих мостиков при взаимодействии линейных макромолекул с молекулами бифункционального реагента является результатом двух последовательно протекающих реакций (1) и (2). В исследованном нами случае первая из них — взаимодействие фенильной группы ПС с первой из хлорметильных групп БХМА — аналогична реакции 9-хлорметилантрацена с фенилсодержащими полимерами. Проведенные ранее исследования показали, что эта реакция, катализируемая кислотами Льюиса, например $SnCl_4$, легко протекает в среде инертного (по отношению к реагентам Фриделя — Крафтса) растворителя, например *o*-дихлорбензола [12]. В ходе реакции реагент проявляет высокую субстратную избирательность, атакуя в первую очередь те фенильные группы, которые расположены в более подвижных участках макромолекул [13].

В результате реакции (1) к цепям ПС присоединяется фрагмент БХМА, содержащий антраценовое ядро и вторую хлорметильную группу (структура I). За ходом этой реакции можно количественно проследить, определяя как меняется содержание антраценовых групп, присоединенных к полимерной системе (рисунок, кривая 1). «Подвешенная» к полимерной цепи хлорметильная группа может затем взаимодействовать с фенильной группой ПС по реакции (2), образуя спивающий мостик структуры II. Изменение концентрации антраценовых групп в спиваемом ПС, характеризуемое кривой 1 на рисунке, отражает изменение суммарного содержания структур I и II. Данные, характеризующие образование структур I и их превращение в спивающие мостики II, также представлены на рисунке (кривые 2 и 3). В исследованных условиях содержание подвешенных функциональных групп быстро нарастает (в течение 1,0–1,5 ч), а затем несколько уменьшается. Такой ход кривой 2 объясняется тем, что при достижении определенной концентрации структур I в спиваемом полимере начинает развиваться реакция (2), расходящая подвешенные хлорметильные группы и приводящая к образованию мостиковых связей. При этом кривая 3, характеризующая процесс образования II, имеет S-образный характер, присущий последовательно протекающим реакциям. Расход групп I сначала полностью, затем частично компенсируется реакцией (1). Важно отметить, что в исследованных условиях структуры I полностью превратить в структуры II не удается, и в образующейся полимерной системе спивающие мостики составляют 65–70% от общего количества антраценсодержащих звеньев. Это, по-видимому, связано как с побочными реакциями хлорметильных групп, так и с топологическими затруднениями, возникающими в спиваемой полимерной системе и препятствующими завершению реакции (2).

Реакция (2) протекает при взаимодействии двух присоединенных к полимеру реакционноспособных групп — подвешенной хлорметильной и

Таблица 1

Сшивание линейного ПС при реакции с БХМА
 (Растворитель о-дихлорбензол; катализатор SnCl_4 ; мольное соотношение
 $\text{SnCl}_4 : \text{БХМА} = 3 : 1; 60^\circ$)

Серия	Опыт, №	Условия реакции		Свойства образованной полимерной системы		
		Концентрация ПС, г/дл	Содержание БХМА в исходной смеси, мол. % (по отношению к звеньям ПС)	Содержание аントраценовых групп, мол. % (по отношению к звеньям ПС)	$[\eta]$ (толуол, 25°), дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ (осмометрия)
А	1	0,25	2,0	0,60	1,0	
	2	0,25	5,0	1,50	0,7	250
	3	0,25	10,0	2,50	0,3	300
Б	1	0,5	2,0	0,90	1,0	240
	2	0,5	5,0	1,50	0,8	350
	3	0,5	10,0	2,50	0,4	450
В	1	2,5	0,5	0,25	1,8	250
	2	2,5	0,8	0,40	3,1	500
	3	2,5	1,25			
Г	1	5	0,16	0,11	1,9	450
	2	5	0,19	0,12	2,4	—
	3	5	0,20			

Примечание. В сериях А – В использован линейный ПС-1 ($\bar{M}_n = 150 \cdot 10^3$; $\bar{M}_v/\bar{M}_n = 1,9$); в серии Г – ПС-2 ($\bar{M}_n = 320 \cdot 10^3$; $\bar{M}_v/\bar{M}_n < 1,1$).

фенильной, которые могут принадлежать одной и той же или разным полимерным цепям. От направления этой реакции зависит содержание и соотношение внутри- и межцепных мостиковых связей, в значительной степени определяющее особенности структуры и свойств сетчатого полимера. Можно полагать, что вероятность осуществления внутри- или межцепной реакции (2) существенным образом связана с концентрацией полимера в реакционной системе. Для исследования влияния этого фактора на структуру полимеров, образующихся при сшивании ПС, реакцию сшивания проводили при различных концентрациях полимера $C_{\text{ПС}}$ в реакционной среде (от 0,25 до 5 г/дл). Для каждой $C_{\text{ПС}}$ варьировали количественное соотношение ПС и БХМА (табл. 1).

Из табл. 1 (серии опытов А и Б) следует, что взаимодействие ПС с БХМА при концентрации полимера в растворе 0,25 и 0,5 г/дл (когда произведение $[\eta] \cdot C_{\text{ПС}}$, характеризующее степень заполнения раствора полимерными клубками, меньше 1) приводит к образованию полностью растворимых полимеров даже при использовании большого количества сшивающего агента (вплоть до 10 мол. % по отношению к звеньям ПС). При этом с увеличением количества БХМА значения $[\eta]$ растворов образующихся полимеров уменьшаются, меняются и величины констант седиментации S . Так, полимер А-3 характеризуется значением $S=10,0 \cdot 10^{-13}$ с (при $S=4,96 \cdot 10^{-13}$ с для исходного ПС-1). Полученные данные показывают, что при $C_{\text{ПС}} < 1/[\eta]$ в большей степени проявляется внутримолекулярное сшивание, следствием которого является уменьшение гидродинамических размеров сшиваемых полимерных клубков. Необходимо заметить, что это уменьшение наблюдается в условиях, когда молекулярная масса ПС несколько возрастает, т. е. в процессе реакции (2) образуются не только внутри-, но и межмолекулярные спивки.

При увеличении концентрации ПС в реакционном растворе до $C_{\text{ПС}} > 1/[\eta]$ его взаимодействие с БХМА приводит к существенному росту значений $[\eta]$, S и \bar{M}_n образующихся полимерных систем (табл. 1, серии опытов В и Г). При концентрациях ПС 2,5 и 5 г/дл эта тенденция проявляется даже в тех случаях, когда исходное количество сшивающего агента уменьшается в 20–50 раз по сравнению с реакционными сериями А и Б. С увеличением количества БХМА в указанных условиях значения $[\eta]$, S и \bar{M}_n получаемых полимеров возрастают, затем образуются нерастворимые полимерные системы. Следовательно, при переходе в та-

кую область концентраций исходного ПС в реакционном растворе, где $C_{\text{ПС}} > 1/[\eta]$, вероятность осуществления межцепной реакции (2) увеличивается, и процесс межцепного сшивания начинает проявляться более эффективно.

Для определения содержания межцепных спивающих мостиков, образование которых приводит к увеличению ММ полимера (т. е. эффективных спивающих мостиков), используется соотношение [14]

$$K = \bar{M}_n^{\text{сш}} / \bar{M}_n^{\text{ни}} - 1,$$

где K — среднее число эффективных мостиков в разветвленной макромолекуле, $\bar{M}_n^{\text{ни}}$ и $\bar{M}_n^{\text{сш}}$ — среднечисленные молекулярные массы полимеров до и после реакции сшивания соответственно. Проведенные на примере опыта Г-1 измерения показали, что доля эффективных межцепных спивок в общем количестве спивающих мостиков, образующихся в полимерной системе к концу реакции, не превышает 20% даже при $C_{\text{ПС}} > 1/[\eta]$ (рисунок, кривая 4).

Различная направленность реакций в процессе сшивания ПС при действии БХМА, обусловленная, в частности, возможным внутри- или межцепным характером реакции (2), может приводить к образованию очень неоднородного по своей структуре сетчатого полимера. С этим, видимо, связано появление на седиментограмме полимера В-2 (для которого обнаружено наибольшее увеличение значений $[\eta]$ и \bar{M}_n по сравнению с исходным ПС, табл. 1) наряду с основным пиком ($S=5,1 \cdot 10^{-13}$ с) ряда дискретных пиков со значениями S от $5,3 \cdot 10^{-13}$ до $33,5 \cdot 10^{-13}$ с. Значительная структурная неоднородность характерна и для полимерных систем, которые образуются при сшивании ПС с узким ММР (например, ПС-2).

Исследования показали, что по мере углубления реакции сшивания ПС-2 структурная неоднородность образующихся полимеров возрастает. Так, седиментограммы полимеров, полученных через 0,5 и 1 ч после начала реакции (в условиях опыта Г-1, табл. 1), имеют только один пик (со значением S , незначительно превышающим S исходного ПС-2). С увеличением времени реакции седиментограммы усложняются и через 5–5,5 ч приобретают вид сложного полимодального распределения с тремя-четырьмя максимумами, отвечающими значениям S от $6,4 \cdot 10^{-13}$ до $10,5 \cdot 10^{-13}$ с.

Для анализа структурной гетерогенности полимерной системы, образующейся при взаимодействии монодисперсного ПС-2 и БХМА, и определения роли различных факторов в ее формировании было проведено фракционирование полимера Г-1 (табл. 1, рисунок), полученного через 3 ч после начала реакции. Некоторые характеристики фракций этого полимера, выделенных методом дробного осаждения [8], представлены в табл. 2. Сопоставление полученных данных показывает, что значения $[\eta]$, S и \bar{M}_n монотонно уменьшаются от фракции 1 к фракции 4. Из табл. 2 следует также, что характеристическая величина $K_s/[\eta]$ [15, 16] (K_s — параметр концентрационной зависимости константы седиментации) существенным образом изменяется при переходе от фракции 1 к фракции 4.

Таблица 2

Свойства фракций полистирола (ПС-2) после реакции с БХМА
($C_{\text{ПС}} = 5$ г/дл, содержание БХМА по отношению к звеньям ПС 0,16 мол. %)

Фракция, №	Весовая доля фракции, %	$[\eta]$ (голу- бой, дж/г)	$S \cdot 10^{13}$, с	K_s $[\eta]$	$\bar{M}_n \cdot$ 10^{-3}	Содержание на 100 звеньев				
						антраце- новых групп	стру- ктур I	спивающих мостиков (II)		
								общее	меж- цеп- ных	внутримо- лекуляр- ных
Исходный ПС-2	—	1,10	6,6	1,67	320	—	—	—	—	—
1	35	2,00	10,4	2,21	980	0,125	0,048	0,077	0,022	0,055
2	29	1,35	8,7	1,54	500	0,105	0,039	0,066	0,012	0,054
3	20	1,10	6,4	0,53	400	0,091	0,043	0,048	0,006	0,042
4	16	0,95	4,8	0	325	0,087	0,041	0,046	0,001	0,045

Причины столь значительного различия свойств, присущих фракциям полимерной системы, которая получена при спшивании монодисперсного ПС, становятся понятными при исследовании особенностей их структуры (табл. 2). Фракции ПС-2, сшитого при реакции с БХМА, лишь незначительно отличаются по содержанию присоединенных антраценовых групп (т. е. по суммарному содержанию структур I и II). Различия в общем количестве спивающих мостиков (внутри- и межцепных) также невелики. Основной же причиной различий в топологической структуре выделенных фракций и в определяемых ими свойствах ($[\eta]$, S , \bar{M}_n) является существенно меняющееся от фракции к фракции содержание эффективных межцепных спивающих мостиков (в ряду фракций 1–4 оно соотносится как 22 : 12 : 6 : 1).

Увеличение структурной неоднородности полимерной системы в процессе спшивания линейных полимерных цепей, образование фракций, структура которых отражает существенно различный вклад внутри- и межцепной реакции спшивания, позволяют предположить, что место атаки реагента в реакции (1) и направление реакции (2) при образовании уже первых спивающих мостиков могут в значительной степени влиять на дальнейшее развитие процесса спшивания в локальном участке полимерной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
2. Flory P. Principles of polymer chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
3. Krakovyak M., Anan'eva T., Anufrieva E., Gotlib Y., Nekrasova T., Skorokhodov S. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 4, S. 1009.
4. Anufrieva E. V., Gotlib Y. V. Advances Polymer Sci., 1981, v. 40, p. 20.
5. Anufrieva E. V. Pure and Appl. Chem., 1982, v. 54, № 2, p. 533.
6. Давыдов В. А., Рогожин С. В., Цюрупа М. П. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 6, с. 463.
7. Grassie N., Gilks J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 7, p. 1531.
8. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова И. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Определение молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.–Л.: Химия, 1964, с. 177, 146.
9. Гудринище Э. Ю., Вана Т. Я. Ж. общ. химии, 1956, т. 26, № 11, с. 3123.
10. Краковяк М. Г., Ананьева Т. Д., Ануфриева Е. В., Громова Р. А., Лущик В. Б., Шелегов Н. С., Скорокходов С. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 352.
11. Ануфриева Е. В. В кн.: Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982, с. 77.
12. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Ананьева Т. Д., Громова Р. А., Лущик В. Б., Скорокходов С. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1494.
13. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Ананьева Т. Д., Лущик В. Б., Паутов В. Д., Скорокходов С. С. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, № 11, с. 2354.
14. Braun D., Brendlein W. Makromolek. Chem., 1973, B. 167, № 5, S. 217.
15. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
16. Черкасов А. Н., Осицова Т. Н., Кленин С. И. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1348.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7.II.1983

STUDY OF THE PROCESS OF CROSSLINKING OF LINEAR POLYSTYRENE DURING REACTION WITH 9,10-bis-(CHLOROMETHYL) ANTHRACENE

Krakov'yak M. G., Anan'eva T. D., Anufrieva Ye. V.,
Nekrasova T. N., Klenin S. I., Krivobokov V. V.,
Skorokhodov S. S.

Summary

For crosslinking of linear PS chains by 9,10-bis-(chloromethyl)anthracene the process of formation of topological structure of network polymer on the stage of formation of soluble structural nuclei of the polymer network has been studied on the molecular level. Reactions of formation, content and distribution on crosslinked macromolecules of bridges of various types were studied by UV-spectroscopy, polarized luminescence and hydrodynamic methods. During formation of network polymer the structural heterogeneity of the polymer system related with inhomogeneity of distribution of intra- and inter-molecular crosslinks was shown to develop.