

Таблица 2

Сополимеризация соединения II и ММА и параметры ММР сополимеров

Содержание II в моно- мерной сме- си, мол. %	Содержание бора в сопо- лимере, %	Содержание II в сополи- мере, мол. %	Выход сопо- лимера, %	T_g размягч.	Параметры ММР				
					$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	M_z / \bar{M}_w
0,1	Следы	< 0,1	66,9	105	39,50	91,16	122,16	2,31	1,34
0,5	0,32	0,31	69,7	105	37,41	73,72	96,44	1,97	1,31
1	0,82	0,77	77,6	110	63,75	97,42	118,18	1,53	1,21
3	1,48	1,40	81,7	115	62,77	108,07	130,90	1,72	1,21
5	3,01	2,96	68,0	115	64,29	107,91	131,87	1,68	1,22

ЛИТЕРАТУРА

- Green J., Mayes N., Cohen M. S. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 9, p. 3277.
- Жигач А. Ф., Чикишев Ю. Г., Сирягская В. Н., Сосин С. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 10, с. 771.
- Gregor V., Plešek J., Neřmanek S. J. Polymer Sci. C, 1969, № 16, p. 4623.
- Казанцев А. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1966, с. 123.
- Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 3, с. 578.
- Захаркин Л. И., Станко В. И., Братцев В. А., Чаповский Ю. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 5, с. 1150.
- Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А., Бекасова Н. И., Соловатина А. И. А.с. 939450 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 24, с. 125.
- Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н. Acta Polymerica, 1981, v. 32, № 2, p. 71.

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

Поступила в редакцию
12.V.1983

УДК 541.64 : 674.8

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ПОЛИСТИРОЛОМ

Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И.,
Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А.,
Бычко К. А.

Тейзи и Сметс [1] обнаружили способность ПВХ вступать в конденсацию Фриделя — Крафтса с различными низкомолекулярными ароматическими соединениями (бензол, толуол и т. д.) в присутствии $AlCl_3$. Эта реакция была подробно изучена Хейсом и Бравером [2]: при обработке 2%-ного раствора ПВХ в бензole при 0° безводным $AlCl_3$, взятым в количестве 1 моля на одно повторяющееся звено ПВХ, образуется белый полимер, в котором ~50% атомов хлора замещено на фенильные группы.

Цель настоящей работы — изучение реакции Фриделя — Крафтса между ПВХ и высокомолекулярным полимером ПС, содержащим ароматические ядра. Такое взаимодействие, приводящее к образованию полимакромолекулярных соединений, названных парными полимерами, было изучено нами ранее на примере взаимодействия поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с ПС [3–5].

Существует много методов совмещения фрагментов стирола и винилхлорида в одном макромолекулярном продукте — сополимеризация, получение привитых и блок-сополимеров, взаимопроникающих и полуувязко-проникающих полимерных сеток [6]. Использование реакции Фриделя — Крафтса позволяет по-новому подойти к этой проблеме — соединять ПС и ПВХ химическими связями вдоль цепи.

Реакцию между ПС и ПВХ проводили в смеси дихлорэтана с 20% нитробензола в присутствии AlCl_3 , по методике [4]. Исходные полимеры очищали переосаждением; растворители абсолютизировали по известным методикам. Для реакции использовали эмульсионный ПВХ с $M=100\,000$, $[\eta]=0,75$ дл/г (25°, ТГФ) и блочный ПС с $M=400\,000$, $[\eta]=1,2$ дл/г. Для ПВХ найдено, %: С 38,14; Н 3,08; Cl 57,17. Вычислено, %: С 38,40; Н 4,80; Cl 56,80. Для ПС найдено, %: С 94,76; Н 7,70. Вычислено, %: С 92,30; Н 7,69. Полноту реакции оценивали по количеству невступившего в реакцию ПС, который отделяли от полученного продукта экстракцией бензолом в аппарате Сокслетта, глубину реакции θ — по количеству выделившегося HCl с проведением контрольных холостых опытов.

При взаимодействии ПВХ с ПС наблюдается выделение HCl, загустение и потемнение реакционной массы. Общий выход продуктов реакции достигает 80—98%; характеристическая вязкость увеличивается по сравнению с исходными полимерами (табл. 1). Выход невступившего в реакцию ПС в зависимости от условий реакции колеблется в пределах 5—25%,

Таблица 1
Взаимодействие ПС с ПВХ (ПВХ : ПС = 50 : 50 (мол. %))

Условия реакции				Общий выход, %	Выход ПС, %	θ , %	$[\eta]$, (ТГФ, 25°), дл/г
[AlCl_3], моль/моль ПВХ	C_0 , %	Время, ч	T°				
0,125	4	4	0	97	20	4,0	1,3
0,250	4	4	0	84	15	4,5	2,0
0,500	4	4	0	96	11	6,0	—
1,000	4	4	0	93	10	6,2	Не растворяется
0,250	3	4	0	98	15	1,9	2,2
0,250	4	4	0	84	15	4,5	2,0
0,250	5	4	0	86	5	5,0	2,0
0,250	4	2	0	99	24	2,0	—
0,250	4	4	0	84	16	4,5	2,0
0,250	4	6	0	97	9	5,0	1,8
0,250	4	8	0	98	10	3,8	1,8
0,250	4	4	0	84	15	4,5	2,0
0,250	4	4	25	92	14	6,0	Не растворяется
0,250	4	4	40	71	10	6,2	То же

т. е. основная масса взятого в реакцию ПС вступает во взаимодействие с ПВХ. С увеличением концентрации катализатора и полимеров в растворе, с повышением температуры и увеличением продолжительности реакции полнота реакции увеличивается. Однако, как видно из табл. 1, глубина реакции при этом невелика: $\theta=2\text{--}6\%$, т. е. лишь очень малая часть звеньев ПС и ПВХ образует между собой химические связи. По-видимому, в реакции с ПС участвуют только аномальные легкоподвижные атомы хлора, содержание которых в различных образцах ПВХ составляет 0,5—5,0% [7].

ИК-спектры полученного продукта содержат полосы, характерные для обоих исходных полимеров, и не отличаются от спектров их механической смеси. Это указывает на небольшую степень конверсии, а также на то, что в выбранных условиях деструкция не играет существенной роли, в то время как при взаимодействии ПВХ с бензолом наблюдалось появление гель-фракции, резкое уменьшение характеристической вязкости раствори-

мого полимера (с 0,98 до 0,01–0,001 дл/г) и изменение в ИК-спектрах, указывающее на образование инденовых циклов [2].

ПВХ относится к числу труднорастворимых полимеров, причем его растворимость зависит от ММ [8]. Использованный в настоящей работе ПВХ растворяется на холodu в нитробензоле и ТГФ, при нагревании ПВХ растворяется в дихлорэтане. Парные полимеры на основе ПС и ПВХ, кроме вышенназванных растворителей, растворяются при нагревании в хлороформе, тетрахлорэтане, диоксане, хлористом метилене. В отличие от механических смесей ПС с ПВХ, которые образуют мутные растворы и пленки вследствие несовместимости полимеров, растворы парных полимеров и полученные из них пленки прозрачны.

В отдельных случаях (при увеличении концентрации катализатора до 1 моля или при повышении температуры реакции до 25–40°) были получены нерастворимые продукты (табл. 1).

При варьировании состава исходной смеси (табл. 2) реакцию между ПВХ и ПС проводили до загустевания и потемнения реакционной массы (признак глубокой степени конверсии). Для разных составов этот момент

Таблица 2

Продукты взаимодействия ПС с ПВХ
([AlCl₃] = 0,25 моля/моль ПВХ; C₀ = 4%; 20°)

ПС : ПВХ, мол. %	Время, ч	Общий выход, %	Характеристика продукта		
			C _l , %	ПС : ПВХ, мол. %	[η], дл/г (ТГФ, 25°)
25 : 75	2	75	39,12	22 : 78	Не растворяется
50 : 50	2	75	21,83	46 : 54	То же
75 : 25	22	82	10,50	70 : 30	2,7
90 : 10	24	95	5,25	85 : 15	1,9
95 : 5	24	91	3,04	90 : 10	1,2

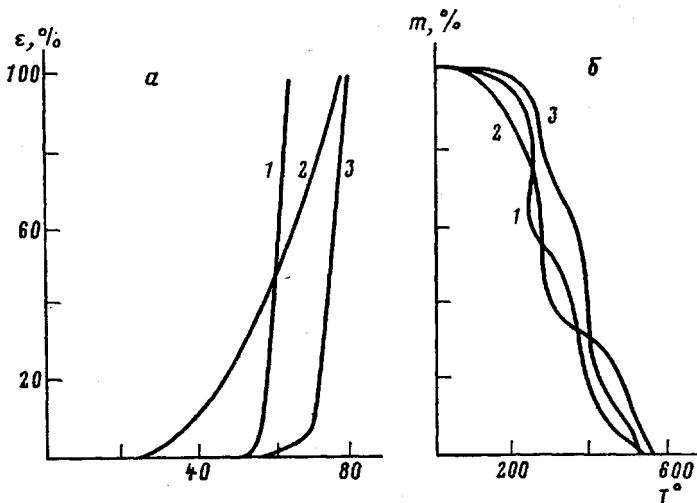
Таблица 3

Прочность прессованных блоков парных полимеров ПС — ПВХ различного состава

Состав парных полимеров ПС : ПВХ, мол. %	Температура прессо- вания, °С	Прочность на удар, кДж/м ²	σизг, МПа
0 : 100		2,1	—
22 : 78	130	1,7	—
46 : 54	140	3,0	30,0
70 : 30	125–130	4,0	36,0
85 : 15	90–95	2,2	25,2
90 : 10	90–95	1,1	29,0
100,0		1,3–2,1	
Механическая смесь (50 : 50)	130	1,2	6,7

наступал по истечении различного времени: если смесь обогащена ПВХ, реакция проходит за 2 ч, если же ПС, то за 24 ч. Характеристическая вязкость продуктов реакции повышается от 1,2 до 2,7 дл/г при увеличении доли ПВХ от 10 до 30%; при содержании в продуктах более 50% ПВХ они теряют растворимость.

Парные полимеры ПС с ПВХ представляют собой белые порошкообразные вещества, легко прессующиеся под давлением (табл. 3). Прочностные характеристики блочных образцов парных полимеров зависят от их состава: при составе, близком к эквимольному, образцы обладают наибольшей прочностью на удар и на изгиб. Ударная прочность этих образцов в 2–3 раза превосходит ударную прочность гомополимеров и их механической смеси; прочность на изгиб при этом увеличивается в 4–5 раз.



Термомеханические кривые (а) и кривые ТГА (б) парных полимеров. а: 1 – ПС, 2 – ПВХ, 3 – парный полимер ПС – ПВХ; $\sigma = 1,5$ МПа; б: 1 – ПВХ, 2 – смесь ПВХ с ПС, 3 – парный полимер ПВХ – ПС (50 : 50, мол. %); нагревание на воздухе со скоростью 5 град/мин

Парные полимеры ПС – ПВХ отличаются от исходных полимеров повышенной тепло- и термостойкостью (рисунок), что легко объяснимо. Термическое разрушение ПВХ начинается с отрыва легкоподвижных аномальных атомов хлора [9], которые преимущественно реагируют при взаимодействии ПВХ с ПС в условиях реакции Фриделя – Крафтса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Teyssie P., Smets G. J. J. Polymer Sci., 1956, v. 20, № 95, p. 351.
2. Hayes R. A., Browar H. J. Polymer Sci., 1953, v. 11, № 6, p. 531.
3. Коршак В. В., Воинцева И. И., Аскадский А. А., Супрун А. П., Никольский О. Г., Слонимский Г. Л. А.с. 717077 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 7.
4. 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.
5. Коршак В. В., Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Супрун А. П. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 5, с. 1147.
6. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. В кн.: Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 439 с.
7. Caraculaci A. A. Pure and Appl. Chem., 1981, v. 53, № 2, p. 385.
8. Минскер К. С. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974, т. 1, с. 439.
9. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 200.

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

Поступила в редакцию
19.V.1983