

УДК 541.64:539.2:532.77

О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ НАБУХАЕМОСТЬ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

Цюрупа М. П., Лалаев В. В., Бельчич Л. А., Даванков В. А.

Макросетчатые изопористые полимеры получены спиванием растворенного линейного ПС би- и трифункциональными соединениями по реакции Фриделя – Крафтса. Одним из факторов, определяющих набухаемость сшитых полимеров, является скорость, с которой цепи ПС фиксируются в пространственную сетку.

В предыдущих сообщениях [1–3] было показано, что набухаемость макросетчатых изопористых полимеров, полученных спиванием ПС цепей в растворе или в набухшем состоянии бифункциональными соединениями с жесткой структурой молекулы, определяется рядом дополнительных факторов, до сих пор не учтываемых существующими теориями набухания сеток. К их числу относятся характер распределения спивок в трехмерной структуре (неравномерно сшитые полимеры набухают сильнее однородно сшитых); наличие внутренних напряжений в растянутых цепях набухшего сополимера стирола с дивинилбензолом, зафиксированных затем дополнительными спивками [2]; степень зацепления цепей ПС, которая определяется степенью разбавления структурируемой системы [3]. Введение в полимер большого числа жестких мостиков в присутствии большого количества термодинамически хорошего растворителя придает конечным полимерам уникальную способность набухать в осадителях линейного ПС – алифатических спиртах и углеводородах [1], воде [4] и жидким азоте [5, 6].

В настоящей работе обсуждается зависимость набухаемости трехмерных полимеров от скорости фиксации полимерных цепей в сетку. В качестве спивающих агентов для структурирования линейного ПС с $M_v=3 \cdot 10^5$ использовали *n*-ксилилендихлорид (КДХ), 4,4'-бис-(хлорметил)дифенил (ХМДФ),monoхлордиметиловый эфир (МХДЭ), диметилформаль (ДМФ), *n,n'*-бис-(хлорметил)-1,4-дифенилбутан (ДФБ) и трис-(хлорметил)мезитилен (ХММ), реагирующие с ПС в присутствии катализатора Фриделя – Крафтса – хлорного олова. Перечисленные спивающие агенты образуют мостики различной длины и различной гибкости: наиболее длинные и гибкие спивки образуются при реакции с ДФБ, наиболее жесткие и короткие – при использовании МХДЭ и ДМФ. ХММ и КДХ образуют спивки одинакового размера, однако трифункциональный ХММ создает дополнительные ограничения подвижности конечной сетки вследствие фиксации в пространстве сразу трех цепей ПС.

Синтез трис-(хлорметил)мезитилена. К 80,5 г (1 моль) монохлордиметилового эфира добавляли 10 г свежепрокаленного и тонко измельченного хлористого цинка и смесь перемешивали 30 мин при комнатной температуре до практического полного растворения катализатора. Затем к охлажденной до 10° смеси при интенсивном перемешивании порциями в течение 15 мин добавляли 20 г (0,167 моля) мезитиlena. Перемешивание реакционной массы проводили еще 1,5 г при 50°. Выпавший осадок отделяли, растворяли в дихлорэтане и промывали встряхиванием с водой до отсутствия реакции на ионы хлора. Раствор сушили над Na_2SO_4 . Дихлорэтан упаривали при пониженном давлении, а твердый остаток кристаллизовали из этилового спирта. Было выделено 15,5 г (35%) кристаллов белого цвета с т. пл. 172–173°.

Найдено, %: C 54,29; H 5,57; Cl 38,91. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_3$. Вычислено, %: C 54,20; H 5,65; Cl 40,10. ТСХ: $R_f=0,15$ на силуфоле UV-254, элюент – гексан : хлороформ = 1 : 4. Спектр

ПМР δ, м.д.: 2,49 (CH₃), 4,72 (CH₂Cl), сигнал протона ароматического кольца отсутствует. Масс-спектр *m/e*: M⁺ 264, 229, 194, 159.

Синтез *n,n'*-бис-(хлорметил)-1,4-дифенилбутана. 9,7 г свежепрокаленного и тонко измельченного хлористого цинка растворяли при комнатной температуре в 26,6 г (0,33 моля)monoхлордиметилового эфира. Затем к охлажденному до 10° раствору при интенсивном перемешивании порциями в течение 20 мин добавляли 17,4 г (0,083 моля) 1,4-дифенилбутана. Перемешивание продолжали еще 2,5 ч при 40°. Полученную неоднородную массу растворяли в эфире, нерастворимую часть отбрасывали, а раствор промывали водой до отсутствия реакции на хлор-ионы и высушивали над Na₂SO₄. Эфир упаривали при пониженном давлении, оставшийся твердый продукт перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 124–126° (при 1,5 мм рт. ст.). После дополнительной очистки перегнанного продукта кристаллизацией из этилового спирта было получено 8,9 г (35%) белых кристаллов с т. пл. 83–84°.

Найдено, %: С 69,44; Н 6,52; Cl 23,88. C₁₈H₂₀Cl₂. Вычислено, %: С 70,36; Н 6,54; Cl 23,13. ТСХ. R_f=0,38 на силуфоле UV-254, элюент – гексан : хлороформ=1:4. Полосы 845, 1810 и 1920 см⁻¹ в ИК-спектре продукта доказывают наличие *пара*-замещенных бензольных колец.

Синтез макросетчатых изопористых полимеров, спитых КДХ, ХМДФ и МХДЭ, проводили в среде дихлорэтана по методикам, описанным ранее [7, 8]. Синтез полимеров с использованием 0,1–0,5 молей ХММ, ДФБ и ДМФ на 1 осново-моль ПС проводили аналогичным образом. В случае хлорметильных производных дифенилбутана и мезитилена растворителем служил тетрахлорэтан, а при использовании метилаля – дихлорэтан.

Реакцию проводили при 80° в течение 15 ч в случае ХММ, 11 ч для ДФБ и 10 ч при использовании ДМФ. Количество хлорного олова во всех случаях составляло 1 моль на моль хлорметильных групп ХММ и ДФБ или на 1 моль метилаля. В опытах с использованием monoхлордиметилового эфира и диметилформала концентрация ПС в смеси растворителя, спивающего агента и катализатора составляла 11 об.%. В случае других спивающих агентов добавление кристаллического продукта к исходному раствору ПС в смеси растворителя и катализатора с объемной концентрацией 11% приводило к некоторому увеличению разбавления исходного раствора, которое, однако, не превышало 0,8–1,5% при синтезе образцов со 100%-ной степенью спшивания.

Набухаемость полимеров в толуоле определяли весовым методом, удаляя избыток растворителя центрифугированием при 1200г в течение 15 мин. Воспроизводимость параллельных измерений ±2%, воспроизводимость набухаемости образцов, полученных в разных сериях экспериментов составляла ±6%.

Изучение скорости реакций спивающих агентов с ПС проводили по следующей методике. В термостатируемую колбу, снабженную мешалкой и отверстиями для ввода и выхода аргона, загружали 50,0 мл раствора, содержащего 1,000 г ПС и спивающий агент (например, 0,187 г=1,066·10⁻³ моля КДХ). Раствор термостатировали при 60±0,1° в течение 15 мин. Затем при работающей мешалке (120±5 об/мин) добавляли раствор SnCl₄ (в нашем примере 0,555 г=2,132·10⁻³ моля) в 2 мл того же растворителя. Выделяющийся в процессе реакции хлористый водород потоком аргона со скоростью 13,0±0,5 см³/мин переносили в заполненную водой ячейку, снабженную мешалкой, смешанным электродом и капилляром для подачи щелочи. pH раствора поддерживали равным 6,8 путем автоматической подачи 0,226 н. раствора гидроокиси натрия. Одновременно расход щелочи во времени записывали на движущейся ленте самописца. По этим данным рассчитывали параметры реакции. Для каждого спивающего агента проводили не менее 3 опытов. Полученные данные усредняли.

Ранее было показано [3], что бисхлорметильные производные бензола и дифенила, а также МХДЭ и ДМФ количественно реагируют с ПС. Полноту реакции ХММ и ДФБ с полимером доказывали в данной работе аналогичным образом. Сшивание ПС в растворе сопровождается значительным макросинерезисом – от геля отделяется 30–40% первоначального объема растворителя. Однако в этом растворителе методом тонкослойной хроматографии не обнаруживается даже следов не вступившего в реакцию спивающего агента. В случае ХММ – гексазамещенного бензола вполне можно было бы ожидать, что стericкие препятствия реакции с ПС будут особенно велики. Поэтому образовавшийся в результате реакции гель тщательно экстрагировали хлороформом, экстракт концентрировали и затем уже анализировали в нем возможное содержание ХММ. Но и в этом случае следов спивателя обнаружено не было. Более того, полимеры, спитые 0,33 молями ХММ или 0,5 моля ДФБ на 1 моль ПС, практически не содержат незадействованных хлорметильных групп, содержание остаточного хлора в спитом полимере не превышает 0,5%. Следовательно, хлорметильные производные мезитилена и дифенилбутана, как и другие спивающие агенты, полностью и всеми своими активными группами реагируют с полимером. Поэтому степень спшивания конечного продукта *P* может быть рассчитана из мольного соотношения реагирующих

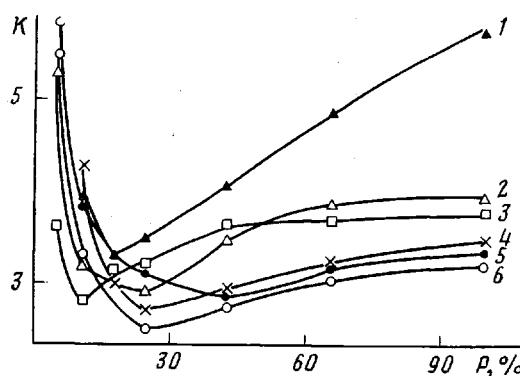


Рис. 1

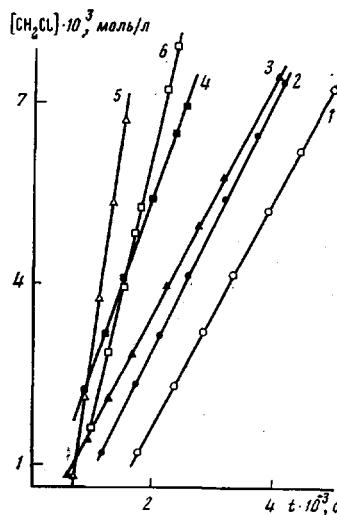


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости равновесной набухаемости в толуоле K полимеров, спицких ХМДФ (1), МХДЭ (2), ХММ (3), КДХ (4), ДФБ (5) и ДМФ (6) от степени сшивания

Рис. 2. Зависимости расхода хлорметильных групп во времени при взаимодействии ПС с КДХ (1, 6), ХММ (2), ДФБ (3), МХДЭ (4) и ХМДФ (5) в среде дихлорэтана (1-5) и нитробензола (6)

компонентов как доля мостиков в сетчатом полимере, выражаемая в процентах

$$P = \frac{M}{M + (1-XM)} \cdot 100, \quad (1)$$

где M – число молей (0,1–0,5) спивателя на 1 осново-моль ПС, X – функциональность спивающего агента.

На рис. 1 приведена зависимость набухаемости K в толуоле макросетчатых изопористых полимеров, спицких различными спивающими агентами, от степени сшивания. На этом графике набухаемость, измеренная как количество грамм растворителя, поглощаемого 1 граммом полимера, выражена в граммах на 1 грамм исходного ПС, поскольку спивающие агенты дают разный вклад в вес конечного полимера, особенно значительный при высокой степени сшивания. Как видно, набухаемость всех полимеров проходит через отчетливо выраженный минимум. Для полимеров, спицких КДХ, ХМДФ, МХДЭ и ДМФ, минимальное значение набухаемости достигается при степенях сшивания 18–25%. Для сеток, содержащих гибкие мостики (ДФБ), минимум на кривой появляется только при 43%-ном сшивании, напротив, в случае трехфункционального спивателя – ХММ уже при $P=11\%$.

Дальнейший анализ представленных на рис. 1 закономерностей показывает, что нет прямой корреляции между набухаемостью сверхспицких полимеров ($P \geq 40\%$) и длиной спивающего мостика. Действительно, образцы, спицкие наиболее длинными мостиками ДФБ, набухают в толуоле меньше, чем полимеры, структурированныеmonoхлордиметиловым эфиром. С другой стороны, в случае МХДЭ и ДМФ образуются мостики одного размера – мостики дифенилметанового типа, но сверхспицкие сетки, структурированные эфиром, набухают в большей степени. Представляется, что рассматриваемые здесь нетривиальные закономерности могут быть связаны с различной скоростью фиксации полимерных цепей в сетку в процессе химической реакции с различными спивателями.

К сожалению, корректно определить константы скоростей химической реакции ПС со спивающим агентом достаточно сложно. Здесь пришлось бы рассматривать протекание последовательно-параллельных реакций, в которых реакционная способность функциональных групп спивателя не постоянна. На примере реакции бензола и КДХ было показано [9], что

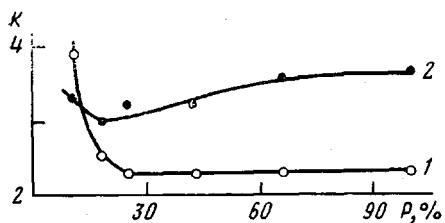


Рис. 3

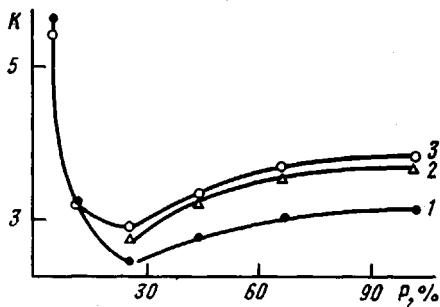


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости равновесной набухаемости в толуоле полимеров, спищих КДХ в среде дихлорэтана (1) и нитробензола (2), от степени сшивания

Рис. 4. Зависимость равновесной набухаемости в толуоле полимеров, спищих ДМФ в присутствии 1 (1) или 2 молей катализатора (2) и МХДЭ (3), от степени сшивания

реакционная способность двух хлорметильных групп КДХ различается в 20 раз. Однако суммарную скорость процесса можно достаточно просто оценить по скорости выделения хлористого водорода в процессе реакции ПС со спишающими агентами, несущими хлорметильные группировки.

Для того чтобы иметь возможность сравнить реакционную способность различных спивателей, условия проведения экспериментов были выбраны строго одинаковыми. Концентрация спишающего агента в постоянном объеме реакционного раствора соответствовала 12,5%-ной степени сшивания конечного полимера и составляла $20,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л для бифункционального спишающего агента, а в случае производного мезитилена $16,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Чтобы избежать осложнений, налагаемых гелеобразованием на вязкость системы, реакцию проводили в разбавленном растворе (концентрация ПС составляла 1,9 об. %). Температуру поддерживали равной 60° С, что несколько ниже обычной температуры синтеза гелей. Количество вводимого катализатора во всех случаях соответствовало 1 молю на 1 моль хлорметильных групп. Конверсия спишающих агентов на изучаемом отрезке реакции составляла 3–20 %.

Реакция ПС со всеми спишающими агентами характеризуется наличием индукционного периода, который связан как с собственно техникой проведения эксперимента, так и с тем фактором, что данные реакции (Фриделя – Крафтса) можно отнести к автокаталитическому процессу, в котором отщепляющийся хлористый водород выполняет функцию сокатализатора. После индукционного периода скорость выделения HCl увеличивается и по истечении определенного времени достигает постоянного значения. Начиная с этого момента экспериментальные точки, соответствующие расходованию хлорметильных групп во времени (рис. 2), хорошо аппроксимируются прямой линией, и поэтому тангенс угла наклона этой прямой можно считать характеристикой суммарной скорости процесса.

Скорость реакции спишающих агентов с ПС уменьшается в ряду ХМДФ ($6,60 \pm 0,1$) > МХДЭ ($2,78 \pm 0,06$) > ХММ ($2,02 \pm 0,02$) > КДХ ($1,90 \pm 0,07$) \approx ДФБ ($1,87 \pm 0,01$). В скобках указаны относительные значения тангенса углов наклона прямых (рис. 2). Характерно, что именно в такой последовательности убывает набухаемость в толуоле сверхспищих полимеров (рис. 1).

Влияние скорости формирования сетчатых структур на их способность поглощать толуол может быть проиллюстрировано и другими примерами.

Так, если при структурировании ПС с помощью КДХ дихлорэтан заменить на нитробензол, скорость реакции увеличивается (тангенс угла наклона прямой возрастает от $1,90 \pm 0,07$ до $4,26 \pm 0,08$) и набухаемость полимеров в толуоле соответственно возрастает (рис. 3).

Аналогичную картину видим и при структурировании ПС диметилформалем. Наименьшую набухаемость в толуоле имеют образцы, полученные в присутствии 1 моля катализатора на 1 моль кросс-агента (рис. 4). Однако набухаемость сверхспищих полимеров в толуоле увеличивается,

если реакцию проводить в присутствии 2 молей хлорного олова, т. е. существенно быстрее.

Таким образом, скорость фиксации полимерных цепей в сетку оказывает прямое влияние на способность спищих полимеров поглощать растворитель. Если реакция протекает медленно, полимерные цепи имеют возможность изменить свою конформацию в соответствии с макросинерезисом растворителя. Однако чем скорее идет спшивание, тем скорее сетка теряет свою конформационную подвижность и тем меньшее количество растворителя успевает проникнуть из крупного блока геля в отделяющуюся жидкую fazу. Конечный гель сохраняет большее количество растворителя, а это равносильно увеличению набухания конечного полимера.

Понятно, что в том же направлении, что и повышение скорости химической реакции, действует увеличение количества вводимых спивок. Чем большее количество спивающего агента и катализатора содержится в начальном растворе компонентов реакции, тем на более ранних стадиях сетка теряет свою подвижность, приостанавливая процесс синерезиса и повышая набухаемость полученных полимеров. Именно этим, на наш взгляд, объясняется появление минимума на кривой зависимости набухания макросетчатых изопористых полимеров от степени спшивания [3]. Понятно также, что в сетках, спищих гибкими мостиками (ДФБ), лишь очень большое число спивок может создать значительные структурные препятствия для конформационной перестройки сетки, минимум на кривой здесь возникает только при степени спшивания 43%. Напротив, трехфункциональный спивающий агент, фиксируя в пространстве сразу три цепи, заметно ограничивает подвижность сетки уже при малых степенях спшивания, вследствие чего минимальное значение набухаемости достигается уже при $P=11\%$.

Итак, при трактовке закономерностей набухания сетчатых полимеров необходимо учитывать скорость, с которой цепи ПС фиксируются в пространственный полимер, влияя на конформации цепей в конечном геле, поскольку при одной и той же степени конверсии функциональных групп, но при разной скорости образования сетки набухание конечных полимеров может быть весьма различно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davankov V. A., Tsyrupa M. P. Angew. Makromolek. Chemie, 1980, v. 91, p. 127.
2. Tsyrupa M. P., Andreeva A. I., Davankov V. A. Angew. Makromolek. Chemie, 1978, v. 70, p. 187.
3. Davankov V. A., Rogozhin S. V., Tsyrupa M. P. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, v. 32, p. 145.
4. Даванков В. А., Рогожин С. В., Цюрупа М. П., Панкратов Е. А. Журн. физ. химии, 1974, т. 48, № 12, с. 2964.
5. Марцинкевич Р. В., Цюрупа М. П., Даванков В. А., Солдатов В. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 22, № 5, с. 1061.
6. Цилипогтина М. В., Тагир А. А., Даванков В. А., Цюрупа М. П., Лирова Б. И., Колчина Г. М., Жигунова О. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 874.
7. Davankov V. A., Tsyrupa M. P., Rogozhin S. V. Angew. Makromolek. Chemie, 1976, v. 53, p. 19.
8. Davankov V. A., Rogozhin S. V., Tsyrupa M. P. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 47, p. 95.
9. Grassie N., Meldrum I. G. Europ. Polymer J., 1969, v. 5, № 2, p. 195.

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

Поступила в редакцию
• 9.VII.1984

ON FACTORS AFFECTING THE SWELLING ABILITY OF CROSSLINKED POLYMERS. EFFECT OF THE RATE OF STRUCTURIZATION OF POLYMER SOLUTION

Tsyrupa M. P., Lalaev V. V., Bel'chich L. A., Davankov V. A.

Summary

Marconet isoporous polymers have been obtained by crosslinking of dissolved linear PS with bi- and trifunctional compounds following the Friedel-Crafts reaction. One of the factors affecting the swelling ability of crosslinked polymers is shown to be the rate of fixation of PS chains into the threedimensional network.