

УДК 541.64:542.954

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИТРИХЛОРБУТАДИЕНА И ПОЛИСТИРОЛА НА ГЛУБОКИХ СТАДИЯХ РЕАКЦИИ

Коршак В. В., Воинцева И. И., Супрун А. П., Аскадский А. А.,
Слонимский Г. Л.

На глубоких стадиях синтеза парных полимеров поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с ПС в условиях реакции Фриделя – Крафтса происходит взаимодействие уже связанных в пару разнородных макромолекулярных клубков, образующихся на более ранних стадиях, за счет участков, не затронутых реакцией. При этом образуются труднорастворимые и нерастворимые парные полимеры. Параллельно с реакцией Фриделя – Крафтса на глубоких стадиях протекают процессы дегидрохлорирования политрихлорбутадиеновой части парных макромолекул, хотя они отчасти ингибируются основной реакцией. Парные полимеры, выделенные на глубоких стадиях, отличаются от обычных сетчатых полимеров тем, что их температура стеклования понижается с глубиной реакции.

Химическая реакция, протекающая в растворе между двумя разнородными полимерами за счет функциональных групп, расположенных вдоль цепей, приводит к образованию полимакромолекулярных соединений, называемых «парными полимерами». В работе [1] описаны кинетика и механизм образования парных полимеров поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) и ПС на ранних стадиях реакции и показано, что на первой стадии протекает межмакромолекулярная реакция между двумя разнородными полимерами, приводящая к возникновению между ними небольшого числа химических связей (~1%). При этом образуется полностью растворимый парный полимер A.

На второй стадии развивается внутримолекулярная реакция, протекающая в пределах одной пары уже связанных макромолекулярных клубков и заключающаяся в увеличении числа химических связей между ними; при этом скорость реакции увеличивается, глубина реакции достигает ~10%, а парный полимер A превращается в парный полимер B, который имеет тот же состав и ММ, легко растворим в ряде растворителей, но в одном из них (CCl_4) теряет растворимость.

При увеличении продолжительности скорость реакции резко уменьшается, кинетическая кривая выходит на плато (рис. 1 из работы [1]). Очевидно, дальнейшее взаимодействие по тому же механизму становится невозможным, потому что образовавшиеся между макромолекулами ПТХБ и ПС химические связи тормозят их дальнейшее взаимопроникновение и внутримолекулярную реакцию [2]. Однако реакция не останавливается, а развивается дальше и приводит к образованию труднорастворимых и нерастворимых окрашенных продуктов C и D, что не позволяет изучать кинетику реакции на глубоких стадиях с помощью использованного в работе [1] рефрактометрического метода исследования.

В настоящей работе изучены особенности реакции между ПТХБ и ПС на глубоких стадиях реакции, когда в системе образуется гель.

В работе использовали ПТХБ с $M=150\,000$, $[\eta]=0,90$ дL/g в бензоле при 25°; найдено (вычислено), %: С 31,00 (30,51), Н 1,88 (1,92), Cl 67,11 (67,57); ПС с $M=400\,000$, $[\eta]=1,2$ дL/g; найдено (вычислено), %: С 91,76 (92,30), Н 7,70 (7,91). Нитробензол сушили P_2O_5 и перегоняли в вакууме.

Предварительными опытами было показано, что ПС не претерпевает существенных изменений в присутствии $AlCl_3$ в выбранных условиях реакции ($[AlCl_3]=$

—0,3 моля/моль ПТХБ, $C_0=3\%$, 20° , 24 ч): выход ПС 97%, найдено, %: С 91,03, Н 7,21, $[\eta]=1,10$ дL/г.

ПТХБ в этих условиях подвергается дегидрохлорированию с образованием частично нерастворимого, окрашенного продукта. В связи с этим параллельно с изучением образования парных полимеров ПТХБ и ПС изучали процесс дегидрохлорирования ПТХБ в тех же условиях, но в отсутствие ПС.

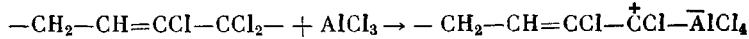
Растворы ПТХБ и эквимольной смеси полимеров (ПТХБ и ПС) в нитробензоле, приготовленные на серию опытов, помещали в конические колбы, воздух вытесняли инертным газом, колбы термостатировали и вводили расчетное количество катализатора AlCl_3 в нитробензоле. Реакционную массу встряхивали для выравнивания концентрации, а затем реакцию вели без перемешивания. В ходе реакции наблюдали потемнение и загустование реакционной массы, затем наступало гелеобразование. Реакцию останавливали в различные моменты времени, добавляя увлажненный и подкисленный метанол. Полимеры выделяли в виде набухшего геля оранжево-красной окраски, экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета до исчезновения запаха нитробензола, при этом из геля удалялись следы непрореагировавших полимеров, а также растворимые в хлороформе фракции А и В. В тех опытах, где требовалось разделение геля на фракции С и D, гель нагревали в тетрахлорэтане и выделяли из раствора фракцию С.

Для определения весовой степени набухания продуктов реакции m_b/m_c , где m_b и m_c — масса набухшего и сухого геля, взвешивали гели, набухшие в хлороформе, непосредственно после их экстракции в аппарате Сокслета, а затем сушили в вакууме при 50° .

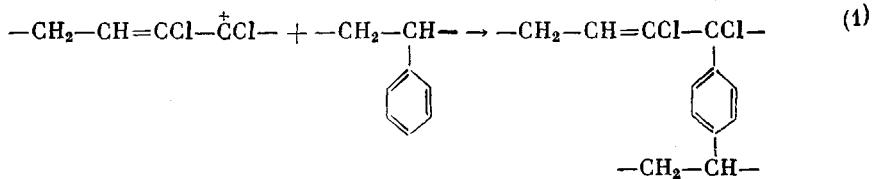
Плотность полученных полимеров определяли путем выравнивания плотностей полимерной пленки и жидкости Туле при 20° .

Термомеханические измерения проводили при давлении пуансоном 0,08 МПа.

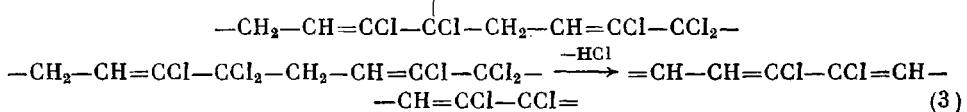
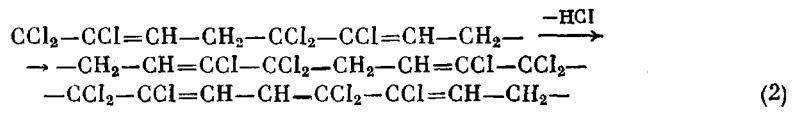
Исходя из механизма реакции Фриделя — Крафтса [3], можно ожидать, что AlCl_3 , введенный в раствор смеси полимеров ПТХБ и ПС, в первую очередь отрывает аллильный легкоподвижный атом хлора от отдельных, стерически наиболее доступных звеньев макромолекулы ПТХБ (т. е. звеньев, находящихся на поверхности клубка), в результате чего образуется комплекс



Далее анион $\overline{\text{AlCl}}_4$ может отнимать протон либо от макромолекулы ПС, либо от метиленовой группы ПТХБ. В первом случае это приводит к протеканию реакции Фриделя — Крафтса и образованию химической связи между макромолекулами ПТХБ и ПС по схеме



Во втором случае будет происходить межцепное (схема (2)) или внутримолекулярное (схема (3)) дегидрохлорирование ПТХБ



В работах [1, 4] установлено, что на начальных стадиях изучаемой реакции процессы дегидрохлорирования ПТХБ не имеют существенного значения: полимеры А и В полностью растворимы, имеют белую или слегка желтую окраску. Значения энергии активации на первой и второй стадиях (соответственно стадии I и II) составляют 96,1 и 37,6 кДж/моль, т. е. значительно ниже энергии активации дегидрохлорирования ПТХБ, которая равна 130,4 кДж/моль [5]. Таким образом, взаимодействие полимеров на ранних стадиях осуществляется практически только по реакции Фриделя — Крафтса (схема (1)).

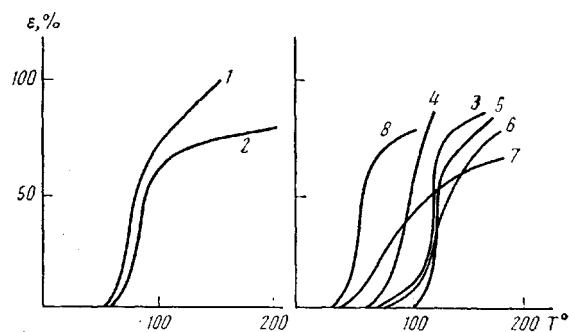


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханические кривые исходного (1) и дегидрохлорированного ПТХБ (2), ПС (3), механической смеси ПТХБ и ПС (1 : 1) (4) и парных полимеров (5–8) (фракции А, В, С, Д) соответственно

Рис. 2. Дифрактограммы пленок ПС (1) и парных полимеров, выделенных через 3 (2); 4, 5 (3); 8 (4) и 17 ч (5) от начала реакции

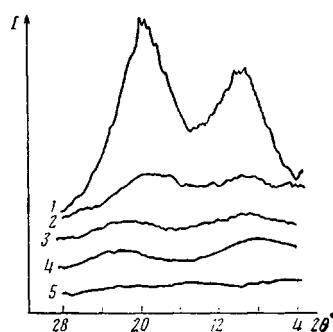


Рис. 2

Анализ температурной зависимости констант скорости реакции на более глубокой стадии (по экспериментальным данным работы [1]) показал, что здесь E_a возрастает до 150 кДж/моль, т. е. становится сопоставимой с E_a дегидрохлорирования ПТХБ. Следовательно, на глубоких стадиях возможны три параллельных конкурирующих превращения: реакция Фриделя – Крафтса, межцепное и внутримолекулярное дегидрохлорирование полиглихлорбутадиеновой части парных макромолекул, причем первые две реакции будут увеличивать количество химических связей между парными макромолекулами и приводить к образованию сетки, а реакция по схеме (3) приведет к появлению оранжево-красного окрашивания полимера в результате образования в полимере полиеновых структур [6, 7].

Чтобы оценить вклад каждой из этих реакций в процесс образования парных полимеров на глубоких стадиях реакции, было параллельно изучено дегидрохлорирование ПТХБ (в отсутствие ПС) и образование парных полимеров (в присутствии ПС). При этом был выявлен ряд существенных отличий в протекании этих реакций (табл. 1). При дегидрохлорировании ПТХБ в отсутствие ПС выход геля постепенно увеличивается со временем, достигая максимально ~80%; в присутствии ПС выход геля очень быстро достигает ~100%.

Набухаемость дегидрохлорированного ПТХБ (m_n/m_c) значительно больше, чем у парных полимеров, полученных за то же время.

При дегидрохлорировании ПТХБ наблюдается постоянное уменьшение содержания хлора с глубиной реакции. В работе [8] было показано, что превращение ПТХБ в условиях реакции Фриделя – Крафтса осуществляется

Таблица 1

Выход и свойства геля при дегидрохлорировании ПТХБ (в отсутствие ПС) и при образовании парных полимеров (в присутствии ПС)
($C_0=3\%$, $[AlCl_3]=0,3$ моля/моль ПТХБ, 20°)

Время, мин	Выход геля, %	$m_H/m_c \cdot 10^{-3}$	Cl, %	$\rho, g/cm^3$	K	Выход геля, %	$m_H/m_c \cdot 10^{-3}$	Cl, %	Ион-версия, %	$\rho, g/cm^3$	K
в присутствии ПС						в отсутствие ПС					
Исходная смесь	0	—	40,98	1,346	0,677	0	—	67,11	0	1,570	0,653
20	98	5,1	37,29	1,240	0,642	27	8,2	65,69	15,9	1,428	0,600
40	91	4,6	37,09	1,260	0,653	68	6,3	65,34	19,8	1,422	0,599
60	96	3,8	38,21	1,286	0,666	67	5,4	60,97	68,7	1,345	0,605
120	100	3,0	37,48	1,360	0,705	83	4,4	59,84	81,7	1,312	0,578

ется за счет отщепления одного из аллильных атомов хлора. Так как в исходном ПТХБ теоретическое содержание хлора составляет 67,56%, а при полном удалении одного атома хлора оно должно составлять 58,67%, теоретическая убыль хлора при 100%-ной конверсии по любой схеме составляет 8,9%. Экспериментально найденная убыль хлора в предельном случае (через 120 мин) составляет 7,27%, следовательно, общее количество дегидрохлорированных звеньев 81,7%.

Для определения степени конверсии при дегидрохлорировании ПТХБ за счет межцепного процесса была экспериментально определена и теоретически рассчитана по методике [9] температура стеклования T_c , образующейся сетки, причем при расчете исходили из предположения, что одна молекула HCl удаляется из двух звеньев ПТХБ и возникает одна сшивка на звено (схема (2)).

Расчет показал, что при 100%-ной конверсии по схеме (2) T_c полимера должна стать равной 237°. На самом деле для полимера, выделенного на самой глубокой стадии, она равна 60° (рис. 1, а) (T_c исходного ПТХБ 55°), что соответствует конверсии 4,8%, т. е. образуется очень редкая сетка.

Далее учитывали, что наряду с межцепным дегидрохлорированием может происходить также и внутримолекулярное дегидрохлорирование ПТХБ, при котором одна молекула HCl удаляется из каждого звена ПТХБ (схема (3)). Выше было показано, что общая конверсия составляет 81,7%, из них 4,8% приходится на межцепное дегидрохлорирование, следовательно, 76,9% от общей конверсии относится к внутримолекулярному дегидрохлорированию.

Из табл. 1 видно, что в присутствии ПС убыль хлора в полимере уже на начальной стадии достигает предельной величины (~3,5%) и в дальнейшем практически не меняется; это значительно больше, чем за то же время в отсутствие ПС (~1,4%).

Аналогичный расчет общей конверсии показывает, что предельная убыль хлора соответствует 38%-ной конверсии, что значительно меньше, чем в отсутствие ПС. Это свидетельствует об ингибировании процесса дегидрохлорирования ПТХБ в присутствии ПС и об интенсивном протекании реакции образования парных полимеров в первые моменты реакции, что согласуется с кинетическими данными [1].

Приведенные экспериментальные данные показывают, что на глубоких стадиях реакции, как и на начальных, преобладает реакция Фриделя—Крафтса, которая здесь может происходить только между уже связанными в пару макромолекулярными клубками. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа: на дифрактограмме растворимого парного полимера В имеются два максимума, характерные для ПС (рис. 2); следовательно, в парных макромолекулах, образующихся на начальных стадиях реакции, сохраняются области, не затронутые реакцией [10]. На более глубоких стадиях индивидуальные пики, характерные для ПС, постепенно ослабляются и полностью исчезают, что свидетельствует об участии ПС-фрагментов парных макромолекул в дальнейшей реакции и об образовании на конечной стадии однородной, практически бесструктурной системы.

Таблица 2

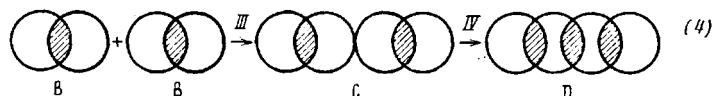
Выход фракций парного полимера на глубоких стадиях реакции
($C_0=2\%$, $[AlCl_3]=0,3$ моля/моль ПТХБ, 20°)

Стадия реакции	Время, ч	Выход геля, %	Выход фракции геля, %		$[\eta]$ дл/г (золъ)	Стадия реакции	Время, ч	Выход геля, %	Выход фракции геля, %		$[\eta]$ дл/г (золъ)
			C	D					C	D	
II	3,0	0	—	—	2,28 *	III	8,0	73	100	—	0,78
III	4,5	12	100	—	2,20	IV	10,0	86	75	25	0,82
III	6,0	16	100	—	1,25	IV	17,0	100	—	100	—

* Для фракции В.

Проведение реакции в более разбавленном растворе, где она происходит гораздо медленней, позволило выделить на глубоких стадиях два продукта реакции — труднорастворимый парный полимер С и нерастворимый парный полимер D (табл. 2). С увеличением продолжительности реакции сначала происходит образование и накопление полимера С (стадия III), который имеет ярко-оранжевую окраску и сохраняет растворимость в горячих полярных растворителях. Образование полимера С сопровождается уменьшением золь-фракции, что свидетельствует о переходе в гель в первую очередь макромолекул с наибольшим значением $[\eta]$, т. е. фракции В [4].

По-видимому на третьей стадии, как и на первой, вновь происходит межмакромолекулярная реакция, которая заключается в образовании единичных химических связей между уже связанными в пару макромолекулами (глубина реакции при этом увеличивается на 0,7 %)



Эти единичные химические связи могут быть довольно легко разрушены: полимер С после растворения в кипящем тетрахлорэтане и пересаждения в спирт легко растворяется на холоде в хлороформе; т. е. вновь превращается в полимер В.

Из табл. 2 видно, что на стадии IV реакции, когда выход геля близок к количественному, полимер С превращается в нерастворимый полимер D. Был проведен специальный опыт, в котором реакцию останавливали на стадии образования полимера В; экстракцией CCl_4 отделяли полимер А и исходные гомополимеры. Очищенный таким образом полимер В вновь растворяли в нитробензоле и вводили AlCl_3 ; после соответствующей выдержки были последовательно выделены полимеры С и D. Этот опыт показывает, что превращение парных полимеров В—С→D может происходить без участия исходных полимеров, т. е. в реакции участвуют парные макромолекулы ПТХБ — ПС.

Реакцию Фриделя — Крафтса на стадии IV скорее всего можно представить как внутримолекулярную реакцию второго рода (в отличие от стадии II), заключающуюся в увеличении количества химических связей между уже связанными в пару разнородными макромолекулами (схема (4)). Такие представления согласуются с найденными значениями плотности и коэффициента упаковки K полимеров, выделенных на разных стадиях реакции. Расчет K проводили по методике работы [11] с учетом изменения химического строения полимеров в результате описанных выше химических превращений с учетом их вклада в общую конверсию. Из табл. 1 видно, что K убывает в начальный момент образования парных полимеров, а затем увеличивается с глубиной реакции, т. е. наблюдается уплотнение структуры парных полимеров в отличие от дегидрохлорирования ПТХБ, где K неуклонно убывает с глубиной реакции, т. е. происходит разрыхление структуры. Таким же образом меняется и плотность полимеров.

При термомеханическом исследовании парных полимеров, выделенных на различных стадиях реакции, обнаружено, что для фракций А и В (растворимые парные полимеры) характерно увеличение T_c по сравнению с механической смесью и с исходными компонентами (рис. 1, б). При переходе к труднорастворимой фракции С и нерастворимой фракции D наблюдается неожиданное понижение T_c ; причина этого пока не ясна и требует проведения дополнительных исследований.

Таким образом, на глубоких стадиях реакции между связанными в пару полимерами ПТХБ — ПС протекают две конкурирующие химические реакции, имеющие приблизительно равную энергию активации: реакция Фриделя — Крафтса и дегидрохлорирование политрихлорбутадиеновой части парных макромолекул, приводящие к образованию окрашенных

труднорастворимых и нерастворимых продуктов С и D. На третьей стадии преобладает межмакромолекулярная реакция Фриделя — Крафтса (второго рода) и внутримолекулярное дегидрохлорирование ПТХБ, а на четвертой стадии — внутримолекулярная реакция Фриделя — Крафтса (второго рода) и межмолекулярное дегидрохлорирование ПТХБ.

На основании проведенных нами ранее исследований и результатов настоящей работы необходимо уточнить понятие «парный полимер»: под парным полимером мы будем подразумевать продукт взаимодействия двух типов разнородных макромолекул, связанных между собой ковалентными связями вдоль цепей с образованием полимакромолекул. При этом полимакромолекула парного полимера может содержать различное количество химически связанных между собой исходных разнородных макромолекул. В простейшем случае полимакромолекула может состоять из одной макромолекулы типа 1 и одной макромолекулы типа 2. В более сложных случаях полимакромолекула может состоять из одной макромолекулы типа 1 и двух макромолекул типа 2, или наоборот — из двух макромолекул типа 1 и одной макромолекулы типа 2.

Если полимакромолекула состоит из четырех исходных макромолекул, количество комбинаций увеличивается; здесь возможны следующие комбинации: $1_1 3_2$, $2_1 2_2$, $3_1 4_2$, где 1, 2 и 3 — количество макромолекул в полимакромолекуле; индексы 1 и 2 означают тип макромолекулы. Если в полимакромолекуле содержатся n исходных макромолекул типа 1 и 2, то возможные комбинации будут

$$1_1(n-1)_2, \quad 2_1(n-2)_2, \dots, \quad (n-1)_1 1_2$$

Таким образом, полимеры, построенные из двух типов разнородных макромолекул, как указано выше, будем называть «парными» независимо от числа макромолекул n , входящих в полимакромолекулу.

В работе [1] было показано, что, подбрав условия синтеза, удалось получить парные полимеры, полимакромолекулы которых состоят только из двух разнородных макромолекул; по приведенной выше классификации это парные полимеры типа $1_1 1_2$. Согласно результатам настоящей работы, на глубоких стадиях реакции эти полимакромолекулы, состоящие из двух разнородных макромолекул, взаимодействуют между собой с образованием еще более крупных полимакромолекул типа $(n/2)_1 (n/2)_2$. При $n \rightarrow \infty$ образуется гель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Бирштейн Т. М., Канева Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26 № 1, с. 11.
2. Vollmert B., Stutz H. Angew. Macromolec. Chemie, 1971, v. 20, № 276, p. 71.
3. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981, с. 604.
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. 1001.
5. Польсман Г. С., Гинзбург Л. В., Кузьминский А. С., Медведева А. М., Соколовский А. А., Шашков А. С., Соболева Т. А., Беляевский А. Б. В кн.: Кинетика и механизм полиреакции. Будапешт, 1969, т. 5, с. 61.
6. Decker C. Europ. Polymer J., 1984, v. 20, № 2, p. 149.
7. Касаточкин В. И., Берлин А. А., Смуткина З. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 6, с. 1003.
8. Воинцева И. И., Шашков А. С., Супрун А. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1640.
9. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Щеголевская Н. А., Маршалкович А. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 56.
10. Коршак В. В., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Никольский О. Г., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Беляццева Е. М., Радченко Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1929.
11. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983, с. 103.

**MECHANISM OF FORMATION AND PROPERTIES PAIRED
POLYMERS — POLYTRICHLOROBUTADIENE AND POLYSTYRENE
FOR HIGH DEGREES OF CONVERSION**

**Korshak V. V., Vointseva I. I., Suprun A. P., Askadskii A. A.,
Slonimskii G. L.**

S u m m a r y

For high degrees of conversion of synthesis of paired polymers — poly-1,1,2-trichlorobutadiene with PS in conditions of the Friedel-Crafts reaction in different macromolecular coils formed earlier and bound as a pair the reaction proceeds as a result of interaction of fragments not reacting earlier. As a result the slightly soluble and insoluble paired polymers are formed. At high degrees of conversion besides the Friedel-Crafts reaction dehydrochlorination of the polytrichlorobutadiene part proceeds partially inhibited by the main reaction. The difference of such paired polymers from the usual network ones is a decrease of T_g with conversion.