

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:542.952

ПАРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Аскадский А. А., Воинцева И. И.

Рассмотрены особенности химического взаимодействия в растворе двух разнородных полимеров по функциональным группам, расположенным в повторяющихся звеньях каждого из полимеров. В результате такого взаимодействия могут образовываться полимеры различных типов — разветвленные, сетчатые и парные. Последние образуются в том случае, когда химическое взаимодействие происходит между двумя или небольшим числом макромолекул в зоне их взаимопроникновения и увеличение степени конверсии не сопровождается ростом молекулярной массы и потерей растворимости. Этим системам в обзоре уделено наибольшее внимание; показаны пути регулирования их структуры и свойств, возможности химического смешения несовместимых полимеров с получением однородных, прозрачных образцов, сочетающих свойства исходных гомополимеров или превосходящих их.

Одним из наиболее перспективных направлений создания новых полимерных материалов в настоящее время является химическая модификация полимеров, которую осуществляют такими способами, как сополимеризация, сополиконденсация, полимераналогичные реакции, синтез привитых и блок-сополимеров, различными реакциями спшивания.

Химическую модификацию полимеров можно осуществлять на стадии их синтеза, когда исходными веществами являются мономерные вещества [1], а также путем химических превращений готовых полимеров [2—6].

Многие полимеры, содержащие в своем составе реакционноспособные функциональные группы, могут вступать в различные химические реакции с монофункциональными низкомолекулярными веществами (полимераналогичные реакции) [7—10] или с бифункциональными низкомолекулярными веществами (спшивание) [11—16].

Хорошо известны также такие реакции полимеров, при которых вторым компонентом является другой полимер. При этом реагирующие полимеры могут содержать концевые реакционноспособные группы, за счет взаимодействия которых и осуществляется реакция между макромолекулярными цепями [17—22].

Полимеры могут содержать реакционноспособные группы в каждом повторяющемся звене макромолекул (т. е. вдоль цепи). Среди таких реакций в настоящее время хорошо изучены только кооперативные реакции образования полимер-полимерных комплексов, в основе которых лежат обратимые реакции между химически комплементарными макромолекулами, т. е. такими, которые обладают сродством друг к другу [7, 23—27].

Давно известны и широко используются в промышленности такие процессы, как отверждение термореактивных смол и вулканизация каучуков, происходящие за счет необратимых реакций межмолекулярного взаимодействия функциональных групп полимеров и приводящие к образованию сетчатых полимеров. Эти процессы осуществляются в твердом состоянии или расплаве.

Одним из возможных путей модификации полимерных материалов является проведение химической реакции в растворе между двумя разнородными полимерами, содержащими в каждом повторяющемся звене реакционноспособные функциональные группы. При этом можно ожидать образования продуктов, сочетающих свойства исходных полимеров, а также появления у них новых свойств. Такой подход открывает возможность объединять в одной макромолекуле готовые полимеры, звенья ко-

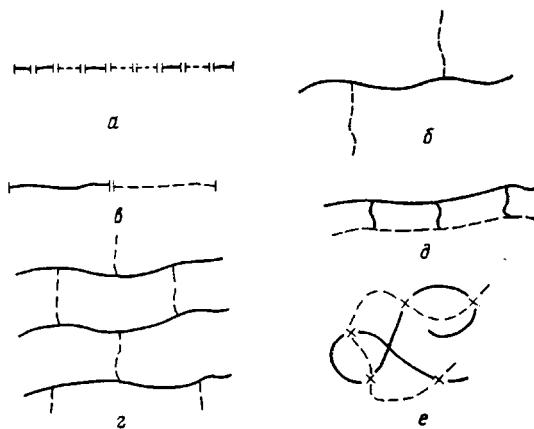


Рис. 1. Фрагменты структуры сополимеров различного типа. *а* – статистический сополимер, *б* – привитой сополимер, *в* – блок-сополимер, *г* – сшитый полимер, *д* – парный полимер, *е* – схематическое изображение макромолекулярного клубка парного полимера

торых не могут быть объединены на стадии их синтеза, и осуществлять так называемое вынужденное (или химическое) смешение полимеров. Полимакромолекулярные соединения, образующиеся при химической реакции в растворе двух полимеров, названы «парными» полимерами; их синтез и свойства изучаются на протяжении ряда последних лет [28–36].

Необходимо прежде всего остановиться на отличии парных полимеров от перечисленных выше модификаций. Это лучше всего сделать с помощью схемы, приведенной на рис. 1. Отличие парных полимеров от статистических сополимеров очевидно и не требует пояснений. От блок-сополимеров парные полимеры отличаются тем, что взаимодействие двух разнородных макромолекул происходит не по концевым функциональным группам с присоединением одного блока к другому, а по функциональным группам, расположенным вдоль цепей.

От привитых сополимеров парные полимеры отличаются как по своему строению, так и по методу получения. Если привитой сополимер получают в растворе, то такая реакция осуществляется взаимодействием концевой функциональной группы одного полимера с функциональной группой, расположенной в цепи другого полимера; при этом остальные звенья первого полимера не способны участвовать в реакции, поскольку не содержат реакционноспособных функциональных групп (рис. 1). Если же привитой сополимер получают путем прививки одного полимера на поверхность готового полимерного изделия, отличие такого привитого сополимера от парного полимера очевидно (здесь надо учитывать, что такая прививка может осуществляться, например, из газовой фазы, когда исходными компонентами являются готовое полимерное изделие и мономер, полимеризующийся на поверхности изделия).

По поводу реакции сшивания отметим следующее. Бывают случаи, когда реакцию сшивания осуществляют взаимодействием одного полимера (чаще олигомера) с другим. К таким реакциям относится, например, отверждение эпоксидной смолы полиангиридидом. В этом случае на первой стадии процесса образуются разветвленные продукты взаимодействия одной или нескольких молекул полимера с макромолекулами отвердителя. В дальнейшем реакция развивается таким образом, что рост степени конверсии приводит к увеличению степени сшивки.

Однако процесс взаимодействия двух разнородных макромолекул с функциональными группами в цепях можно направить по иному пути. Можно подобрать такие условия, когда увеличение степени конверсии происходит не за счет образования сшивки, а за счет расходования функциональных групп в уже химически связанных двух (или небольшом числе) разнородных макромолекул. В этом случае реакция будет происходить внутри зоны взаимопроникновения двух (или небольшого числа) разнородных клубков, как это показано на рис. 1, *е*. Такая реакция приводит к образованию растворимых (не сшитых) полимакромолекулярных образований, которые и названы парными полимерами.

Макромолекулу парного полимера можно представить как набухший клубок, состоящий из двух разнородных клубков, связанных химическими связями в пред-

лах зоны их взаимопроникновения, а фрагмент структуры парного полимера в зоне реакции — как двухтяжевый (или дефектно-лестничный) участок (рис. 1). Именно такие полимеры являются объектами настоящего обзора.

Реакциям полимеров присущ ряд специфических эффектов, обусловленных их цепочечным строением: эффекты соседних звеньев, конформационный, конформационный, надмолекулярный, концентрационный, электростатический [7, 10], которые к тому же могут накладываться друг на друга и затруднять понимание общей картины.

При рассмотрении химического взаимодействия двух полимеров в разбавленном растворе необходимо учитывать еще и следующее: известно, что большинство полимеров несовместимы в растворе или совмещаются только при определенных условиях [37]. Вполне понятно, что несовместимость полимеров, вызывающая их взаимное отталкивание, затрудняет химическую реакцию между полимерами.

Очень существенным является также вопрос о возможности взаимопроникновения реагирующих макромолекулярных клубков. Процесс химического взаимодействия в растворе значительно отличается от процесса взаимодействия полимера с низкомолекулярным веществом, так как молекулы низкомолекулярного реагента вместе с молекулами растворителя могут легко проникать внутрь набухшего макромолекулярного клубка; при этом все функциональные группы полимера доступны для реакции приблизительно в равной степени, и их конверсия зависит только от их реакционной способности.

При взаимодействии двух полимеров реакция может пройти достаточно глубоко только в том случае, если макромолекулярные клубки проникнут друг в друга.

Флори и Каргин считали, что в разбавленных растворах макромолекулярные клубки практически непроницаемы друг для друга [38]. В ряде теоретических работ [39—41] получен противоположный вывод о том, что в разбавленных растворах клубки могут легко проникать друг в друга с объемом перекрывания порядка объема самих клубков. Однако имеющиеся экспериментальные данные, полученные разными способами, находятся в противоречии с этим выводом. В работах [42, 43] на примере ИС методом светорассеяния показано, что макромолекулярные клубки могут лишь частично проникать друг в друга.

Такой же вывод сделан в работе [44] при исследовании растворов полиэтилен-метакрилата методом флуоресценции. Следует подчеркнуть, что в приведенных работах речь идет о макромолекулах одного и того же полимера. Еще более затруднено взаимопроникновение в том случае, если в растворе присутствуют два разнородных несовместимых полимера: например, ПС и полипропиленметакрилат [45] или сополимер стирола с акрилонитрилом и полиметилметакрилат [46].

Если в концентрированных растворах еще наблюдается частичное взаимопроникновение клубков, то в разбавленных растворах полимеры сегрегированы в двух микрофазах, и взаимного проникновения не происходит. В результате при химическом взаимодействии функциональных групп разнородных полимеров в разбавленном растворе нельзя ожидать достижения большой глубины реакции.

В работе [47] изучено химическое взаимодействие бутилакрилатного сополимера, содержащего группы ОН и ОСl, с гексаметилендиизоцианатом и с бутилакрилатным сополимером, содержащим изоцианатные группы. Установлено, что при взаимодействии полимера с низкомолекулярным веществом конверсия функциональных групп гораздо выше, чем при таком же взаимодействии полимера с полимером (табл. 1). Несмотря на то, что реакцию между полимерами проводили в 20—30%-ных растворах, авторам не удалось достичь конверсии выше 20 %. Проанализировав все возможные причины низкой конверсии функциональных групп, авторы пришли к выводу, что даже в концентрированных растворах и при условии, что несовместимость по-

Таблица 1

Степень превращения функциональных групп при реакции полимера с низкомолекулярным веществом и с другим полимером (%)

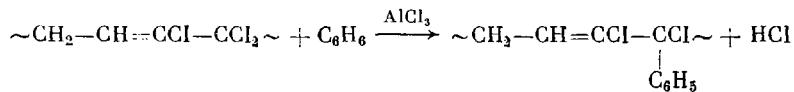
Концентрация полимеров в растворе, %	Полимер + низкомолекулярное вещество	Полимер + + полимер	Концентрация полимеров в растворе, %	Полимер + низкомолекулярное вещество	Полимер + + полимер
15	93	4	25	94	12
20	97	5	30	100	20

лимеров сведено до минимума использованием близких по химическому строению полимеров, взаимопроникновение разнородных макромолекул невелико, и взаимодействие функциональных групп полимеров возможно лишь в тонком поверхностном слое клубка. В работе предложена модель ячеистой структуры полимерного раствора в отличие от обычно принятой модели взаимопреплетающихся цепей, которая нашла подтверждение в последующих работах других авторов [48, 49].

В ряде теоретических и экспериментальных работ [50–59] показано, что при взаимодействии двух полимеров в разбавленных растворах очень велика роль исключенного объема, особенно в том случае, когда взаимодействуют функциональные группы, расположенные вдоль цепи. Роль исключенного объема при взаимодействии двух полимеров детально рассмотрена в обзоре [60], поэтому мы не будем на ней останавливаться.

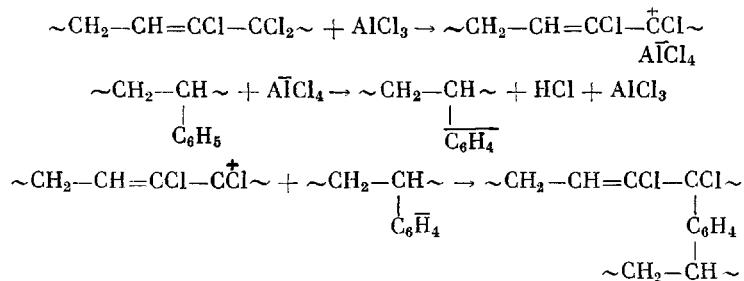
Рассмотрим подробнее работы, в которых химическое взаимодействие двух разнородных полимеров в растворе изучали с целью получения модифицированных (парных) полимеров. В качестве модельной реакции такого типа изучена реакция Фриделя – Крафтса между поли-1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3 (ПТХБ) и ПС [28–35].

ПТХБ — хорошо растворимый, высокомолекулярный полимер, содержащий в своем составе легкоподвижные аллильные атомы хлора, благодаря чему он может вступать во многие химические реакции [61–68]. В частности, в присутствии AlCl_3 он реагирует с бензолом и его гомологами, причем конверсия функциональных групп составляет 80–90% [69, 70]



Если вместо бензола в реакционную среду ввести ПС, растворенный в инертном по отношению к AlCl_3 растворителе, он тоже вступает во взаимодействие с ПТХБ, хотя максимальная конверсия функциональных групп при этом составляет всего ~10% [32].

Химическое взаимодействие двух полимеров представляет собой ряд последовательных реакций типа Фриделя – Крафтса между звеньями ПТХБ и ПС, приводящих к образованию между полимерами химических связей



Реакцию между ПТХБ и ПС проводили [28–35] в нитробензоле (плохой растворитель для каждого из полимеров и их смеси) при концентрации смеси полимеров в растворе c_0 от 0,5 до 5,0 г/дл. В ходе процесса контролировали полноту реакции, оцененную по количеству невступившего в реакцию ПС, который выделяли из продукта реакции серным эфиром (селективный растворитель для ПС). Как правило, количество возвращенного ПС составляло 2–5% (максимально 20%) от взятого в реакцию, т. е. основная масса ПС оказывалась связанной с ПТХБ.

При взаимодействии ПТХБ с ПС выделено 4 фракции парного полимера, отличающиеся по растворимости [29]: фракция А, растворимая в тех же растворителях, что и исходные полимеры (ароматические и хлорированные углеводороды); фракция В, которая также хорошо растворима в тех же растворителях, но по сравнению с полимером А теряет растворимость в CCl_4 ; труднопроявляемая фракция С, которая растворяется только в тетрахлорэтане и нитробензоле при нагревании; полностью нерастворимая фракция Д. Различие в растворимости фракций парного полимера дало возможность выделить каждую из них. Оказалось, что эти фракции, имея примерно одинаковый состав, отличаются по своему строению и свойствам.

Таблица 2

Характеристическая вязкость парных полимеров * в различных растворителях

Растворитель	[η] (дл/г) при 25°		
	исходная смесь полимеров	фракция парного полимера	
		A	B
Хлороформ	1,2	0,9	1,6
Тетрахлорэтан	1,3	0,9	2,2
Дихлорэтан	0,9	0,7	0,7
o-Дихлорбензол	1,3	0,8	1,7
Нитробензол	0,7	0,9	0,9
Бензол	1,2	0,6	1,2

* Здесь и в табл. 3 парные полимеры получены на основе ПТХБ с $M=1,5 \cdot 10^5$ и ПС с $M=4 \cdot 10^5$.

Таблица 3

Гидродинамические характеристики парных полимеров в бензole

Образец	k_X	v_p	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	A_2
Исходная смесь полимеров	0,3	0,934	—	0
Фракция А парного полимера	1,1	0,978	390	1,65
Фракция В парного полимера	0,7	0,795	480	0

Об образовании химических связей между полимерами (помимо изменения растворимости) свидетельствуют кривые турбидиметрического титрования, которые имеют плавный характер в отличие от механической смеси полимеров. При изменении состава парного полимера эти кривые смещаются по направлению от одного компонента к другому [29].

В ИК- и ЯМР-спектрах парных полимеров, освобожденных от примеси ПС, сохраняются полосы, характерные для обоих исходных полимеров. На глубоких стадиях реакции (фракции С и Д) в ИК-спектрах появляется сигнал при 790 см^{-1} , который можно отнести к дизамещенному бензольному кольцу [29].

При сравнении свойств растворимых фракций А и В, выделенных в одном опыте, установлено, что они мало отличаются по молекулярной массе, но резко различаются по гидродинамическим свойствам [29, 31]. В табл. 2 и 3 показано, что парному полимеру А свойственны низкие значения характеристической вязкости в различных растворителях и более высокие, чем у смеси полимеров, значения константы Хаггинса k_X , удельного парциального объема v_p и второго вириального коэффициента A_2 , а также широкое ММР и нелинейная зависимость $\lg[\eta]$ и S_0 от $\bar{M}_{S\eta}$ [32]. Это указывает на значительную разветвленность и полидисперсность полимера А.

У парного полимера В по сравнению с полимером А значительно более высокая $[\eta]$ в большинстве растворителей, а также низкие значения k_X и A_2 , что характерно для линейных цепей по сравнению с разветвленными.

Исследование парных полимеров А и В методом динамического механического анализа [33] показало ограничение молекулярной подвижности каждой из макромолекул при образовании между ними химических связей: на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ пики или их плечи, характерные для ПТХБ и ПС, сдвинуты в сторону более высоких температур по сравнению с таковыми для механической смеси. Парный полимер имеет большую величину модуля накопления E' и более высокую температуру стеклования по сравнению с каждым из полимеров и их механической смесью.

Термомеханические исследования парных полимеров [34] показали, что температура стеклования T_c повышается при превращении смеси полимеров в полимер А, а затем в полимер В с 58 до 100°. Этот эффект аналогичен эффекту при образовании лестничного полимера, когда T_c становится выше T_c тяжей, образующих лестницу. При дальнейшем углублении реакции, т. е. при превращении полимера В

в полимер С, а затем в Д. T_c понижается до 30°. Следует отметить, что при образовании обычных сетчатых полимеров T_c неуклонно повышается при увеличении числа сшивок.

Смеси ПТХБ с ПС образуют прозрачные растворы вплоть до концентрации 10%; однако при исследовании их методом электронной микроскопии [33] обнаружено фазовое разделение компонентов смеси даже в разбавленном растворе.

Раствор парного полимера также прозрачен, но в отличие от смеси полимеров в нем отсутствуют признаки фазового разделения: в поле зрения электронного микроскопа равномерно распределены сферические частицы укрупненного размера.

Пленки парного полимера прозрачны и не носят следов фазового расслоения, в то время как пленки смесей ПТХБ и ПС мутные, с явными признаками разделения на фазы. Однако при исследовании пленок парных полимеров физическими методами [33] обнаружены признаки микрофазового расслоения: на температурной зависимости $\lg \delta$ парного полимера наблюдаются два отдельных пика, характерные для ПТХБ и ПС, хотя они смешены в область более высоких температур. На рентгеновской дифрактограмме парных полимеров, выделенных на начальных стадиях реакции, сохраняются два максимума, свойственные ПС. Но интенсивность максимумов уменьшается с глубиной реакции: на самой глубокой стадии (полимер Д) максимум полностью исчезает [34]. Очевидно, микроагрегация ПС- и ПТХБ-фрагментов происходит в процессе формирования пленки из раствора, но протяженность областей, построенных из разпородных фрагментов, невелика, поэтому пленки сохраняют прозрачность.

В работе [71] показано, что в реакцию Фриделя – Крафтса с ПС может вступать также ПВХ, однако его реакционная способность меньше, чем у ПТХБ, поскольку атом хлора в ПВХ находится у насыщенного углеродного атома и поэтому гораздо менее активен. Реакция в данном случае идет, вероятно, за счет аномальных, легко подвижных атомов хлора, содержание которых в ПВХ не превышает 0,5–5,0% [72]. Поэтому глубина реакции невелика ($\theta \sim 2\text{--}5\%$), хотя степень связывания ПС достаточно высокая — выход не вступившего в реакцию ПС составляет 5–25%.

Таблица 4

Механические свойства пленок парных полимеров на основе ПТХБ и ПС

Состав ПТХБ : ПС, мол. %	Прочность при растяжении σ_p , МПа	Относительное удлинение ε , %	Состав ПТХБ : ПС, мол. %	Прочность при растяжении σ_p , МПа	Относительное удлинение ε , %
100 : 0	2,6	1190	34 : 66	29,0	4
75 : 25	11,0	8	10 : 90	36,0	5
50 : 50	32,0	4	0 : 100	32,0	5

Таблица 5

Прочность прессованных блоков парных полимеров на основе ПВХ и ПС

Состав ПВХ : ПС, мол. %	Прочность на удар, кДж/м ²	Прочность на изгиб σ , МПа	Состав ПВХ : ПС, мол. %	Прочность на удар, кДж/м ²	Прочность на изгиб σ , МПа
100 : 0	2,1	—	15 : 85	2,2	25,2
78 : 22	4,7	—	10 : 90	1,1	29,0
54 : 46	3,0	30,0	0 : 100	1,3–2,1	—
30 : 70	4,0	36,0			

Таблица 6

Механические свойства парных полимеров эквимольного состава

Исходные полимеры	Характеристика	Смесь полимеров	Парный полимер
ПТХБ+ПС	Прочность при растяжении, МПа	10,8	32,0
ПВХ+ПС	Прочность на удар, кДж/м ² Прочность на изгиб, МПа	1,2 6,7	3,0 30,0

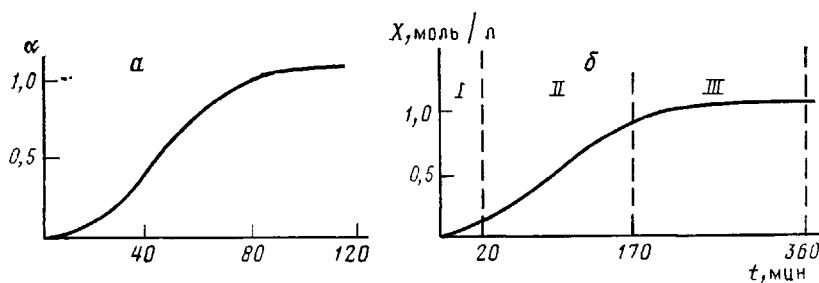


Рис. 2. Кинетическая кривая, полученная в машинном эксперименте (а), и экспериментальная кинетическая кривая (б)

Из табл. 4, 5 видно, что механические свойства пленок и прессованных блоков парных полимеров на основе ПВХ и ПТХБ с ПС в значительной степени зависят от их состава: характеристики механических свойств парных полимеров имеют промежуточное значение между характеристиками исходных полимеров, а при некоторых составах превосходят их. Особенно увеличивается ударная прочность парных полимеров ПВХ с ПС в области составов, близких к эквимольному. При одном и том же составе парные полимеры по своим прочностным характеристикам значительно превосходят механические смеси исходных полимеров (табл. 6).

Закономерности образования парных полимеров изучены в работах [31, 32] на примере взаимодействия ПТХБ с $M=1,5 \cdot 10^5$ и ПС с $M=4 \cdot 10^5$, взятых в соотношении 50 : 50 мол. %. Одновременно был проведен теоретический анализ, когда процесс химического взаимодействия двух разнородных макромолекул в растворе моделировали динамическим методом Монте-Карло.

Основной вывод машинного эксперимента заключается в том, что процесс взаимодействия разнородных макромолекул происходит путем неупорядоченного образования химических связей типа «клубок в клубке». Реагирующие макромолекулы втягиваются друг в друга (уменьшается расстояние между их центрами тяжести), и реакция происходит внутри зоны взаимопроникновения.

В реальных экспериментах с помощью специально разработанного для данного случая прецизионного рефрактометрического метода [73] следили за изменением числа химических связей между макромолекулами в ходе реакции X . Константу скорости реакции k на разных стадиях реакции рассчитывали по уравнению реакции второго порядка. Глубину реакции θ , характеризующую конверсию функциональных

Таблица 7

Выход, состав и свойства парных полимеров ПТХБ с ПС на разных стадиях реакции

($M_{\text{ПТХБ}}=1,5 \cdot 10^5$, $M_{\text{ПС}}=4 \cdot 10^5$, ПТХБ : ПС = 50 : 50 мол. %, $c_0=2\%$, $[\text{AlCl}_3]=0,3$ моль/моль ПТХБ, 20°)

Стадия реакции	Время, ч	Выход ПС, %	Выход фракции, %				Содержание хлора, %				$M \cdot 10^{-2}$	$[\eta]$ (бенз- зол, 25°), дл/г
			А	В	С	Д	А	В	С	Д		
Исходная смесь	0	100	—	—	—	—	—	40,69	—	—	—	1,20
I	0,3	20	100	—	—	—	41,34	—	—	—	573	0,97
II	3,0	17	56	44	—	—	42,55	42,75	—	—	508	2,28
III	4,5	15	30	58	42	—	43,42	39,44	42,14	—	459	2,20 *
	6,0	13	30	54	16	—	41,51	41,01	41,98	—	—	1,25 *
	8,0	—	27	73	—	—	—	39,30	—	—	—	0,78 *
IV	10,0	—	24	54	22	—	—	39,07	—	—	—	0,82 *
	17,0	0	—	—	—	100	—	—	—	36,74	—	—

* Измерена для золь-фракции.

групп полимеров, определяли как отношение числа образовавшихся химических связей X к исходной концентрации одного из полимеров: $\theta = (X/c_0) \cdot 100\%$. Энергию активации на разных стадиях рассчитывали по температурным зависимостям константы скорости реакции. В моменты реакции, соответствующие перегибам на кинетической кривой, реакцию прерывали, образующиеся продукты выделяли и исследовали.

Из рис. 2 видно, что ход экспериментальной кинетической кривой, полученной при проведении реакции в оптимальных условиях (табл. 7), и теоретической кривой, полученной в машинном эксперименте, совпадают.

Начальный участок кинетической кривой соответствует межмолекулярной реакции первого рода, которая происходит между макромолекулами ПС и ПТХБ и приводит к образованию между ними небольшого числа химических связей ($\theta = 1\%$). В результате увеличивается молекулярная масса образующегося полимера А по сравнению с исходными полимерами (табл. 7), причем она становится примерно равной сумме молекулярных масс исходных полимеров.

Уже на этой стадии практически все макромолекулы реагирующих полимеров оказываются связанными: при экстракции полимера А серным эфиром было выделено только 20% непрореагировавшего ПС (его количество практически не меняется при дальнейшей реакции).

Гидродинамические свойства полимера А, а также небольшое количество образовавшихся химических связей свидетельствуют о том, что макромолекулы полимера А имеют разветвленное строение и принимают в растворе форму компактных клубков.

На второй стадии реакции наблюдается значительное ускорение процесса: $k_1 = 0,5 \cdot 10^{-2}$, а $k_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ (моль/л) $^{-1}$ /мин. Глубина реакции при этом увеличивается до 10%, а полимер А превращается в полимер В: теряет растворимость в CCl_4 , резко изменяются его гидродинамические свойства. Однако ни состав, ни молекулярная масса полимера В не изменяется по сравнению с полимером А (табл. 7).

Это значит, что на второй стадии реакция происходит в пределах парных макромолекулярных клубков, сформировавшихся на первой стадии, и заключается в увеличении числа химических связей между уже связанными макромолекулами, т. е. происходит внутримолекулярная реакция первого рода. Ускорение этой реакции по сравнению с межмолекулярной обусловлено значительно меньшей энергией активации, которая на первой стадии равна 96,6 кДж/моль, а на второй 37,4 кДж/моль.

Увеличение числа связей между макромолекулами в полимере В по сравнению с полимером А приводит к искажению формы макромолекулярного клубка: $[\eta]$ полимера резко возрастает при той же молекулярной массе (табл. 7); изменяются и другие гидродинамические параметры.

Парные полимеры образуются в том случае, когда на второй стадии реакция направлена таким образом, чтобы увеличение степени конверсии функциональных групп происходило за счет взаимодействия двух (или небольшого числа) макромолекул (переход от полимера А к полимеру В). При этом на фоне увеличения глубины реакции молекулярная масса должна оставаться постоянной и равной сумме молекулярных масс прореагировавших двух (или нескольких) макромолекул. Это было бы самым убедительным доказательством того, что образуется целевой продукт в виде парного полимера.

Как было отмечено выше, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные показывают, что, если направить реакцию в сторону образования фракции В, средневесовая молекулярная масса остается примерно постоянной в ходе процесса и равной сумме молекулярных масс двух разнородных макромолекул; при этом степень конверсии функциональных групп возрастает от 1 до 10%, а образующийся продукт обладает широким ММР.

Возражения, которые могут здесь возникнуть, сводятся к двум моментам. Во-первых, определенная молекулярная масса является не истинной, а кажущейся, поскольку эксперименты проведены в одном растворителе [31, 32]. Однако истинная молекулярная масса может быть только меньше кажущейся, следовательно, нельзя говорить о том, что процесс идет как обычное хаотическое ветвление, приводящее к существенному возрастанию молекулярной массы.

Во-вторых, можно предположить, что в случае полидисперсных образцов средневесовая молекулярная масса может лишь слабо возрастти при существенном укрупнении отдельных макромолекулярных частиц. Решение данного вопроса требует специального анализа; проведем этот анализ в общем виде.

Как известно, средневесовая молекулярная масса определяется из соотношения

$$M_w^0 = \frac{\sum_i^x n_i M_i^2}{\sum_i^x n_i M_i}, \quad (1)$$

где n_i – количество макромолекул с молекулярной массой M_i .

Примем для простоты, что оба взаимодействующих полимера имеют одинаковую молекулярную массу, описываемую формулой (1), и одинаковое ММР. Рассмотрим различные варианты взаимодействия. Пусть взаимодействуют попарно малые макромолекулы с малыми, средние со средними и большие с большими. Тогда M_w продукта взаимодействия будет иметь вид

$$M_w = \sum_i^x n_i (2M_i)^2 / \sum_i^x n_i (2M_i) = 2M_w^0, \quad (2)$$

т. е. M_w удваивается по сравнению с исходной M_w^0 .

Если взаимодействуют таким же образом n макромолекул каждого типа, то получаем

$$M_w = \sum_i^x \frac{2n_i}{n} (nM_i)^2 / \sum_i^x \frac{2n_i}{n} (nM_i) = nM_w^0, \quad (3)$$

т. е. средневесовая молекулярная масса продукта реакции равна количеству прореагировавших макромолекул, умноженному на исходную молекулярную массу. Иными словами, в данном случае средневесовая молекулярная масса продукта взаимодействия равна сумме средневесовых молекулярных масс исходных макромолекул.

Теперь рассмотрим случай, когда наиболее малые макромолекулы взаимодействуют попарно с наиболее большими и т. д. (перекрестное взаимодействие). В этом случае величина M_w продукта взаимодействия имеет вид

$$M_w = \frac{n_1(M_1+M_x)^2 + n_2(M_2+M_{x-1})^2 + \dots}{n_1(M_1+M_x) + n_2(M_2+M_{x-1}) + \dots}, \quad (4)$$

и если при этом молекулярная масса фракций меняется по линейному закону в зависимости от номера фракции ($M_i=M_1i$, где M_1 – молекулярная масса первой фракции, i – номер фракции), то из уравнения (4) следует $M_w=M_1+M_x$ и при этом получается монодисперсный образец.

Таким образом, во всех рассмотренных выше случаях средневесовая масса продукта взаимодействия равна сумме молекулярных масс прореагировавших макромолекул.

Учитывая, что продукт взаимодействия, как показывают эксперименты, имеет очень широкое ММР [31, 32], надо рассмотреть и такие случаи (предварительно заметим, что, если исходные образцы и продукты взаимодействия являются монодисперсными, величина M_w продукта взаимодействия, естественно, будет равняться nM_w^0 , где n – число прореагировавших макромолекул).

Рассмотрим упрощенное широкое ММР, когда доля каждой фракции является одинаковой, т. е. количество макромолекул в каждой фракции также одинаково ($n_1=n_2=\dots=n_x=n$). При таком условии средневесовая молекулярная масса M_w^0 исходных продуктов равна

$$M_w^0 = \sum_i^x nM_i^2 / \sum_i^x nM_i = \sum_i^x M_i^2 / \sum_i^x M_i \quad (5)$$

Среднечисленная молекулярная масса M_{n^0} исходного продукта при этом равна

$$M_{n^0} = \sum_1^x n M_i / nx = \sum_1^x M_i / x \quad (6)$$

Коэффициент полидисперсности такой степени составляет

$$M_w^0/M_{n^0} = x \sum_1^x M_i^2 / \left(\sum_1^x M_i \right)^2, \quad (7)$$

где x — число фракций.

Оценим, какова будет полидисперсность исходной системы, когда молекулярный вес фракций растет по линейному закону согласно $M_i = M_1 i$. Тогда

$$M_w^0 = \sum_1^x (i M_1)^2 / \sum_1^x i M_1 = M_1 \sum_1^x i^2 / \sum_1^x i = M_1 \frac{2x+1}{3}, \quad (8)$$

$$M_n^0 = M_1 \sum_1^x i/x = M_1 \frac{x+1}{2} \quad (9)$$

Коэффициент полидисперсности равен

$$\frac{M_w^0}{M_n^0} = \frac{x \sum_1^x i^2}{\left(\sum_1^x i \right)^2} = \frac{x \cdot x(x+1)(2x+1)4}{6(1+x)^2 x^2} = 1,33 \quad (x \rightarrow \infty) \quad (10)$$

Таким образом, при соблюдении условия $M = i M_1$ коэффициент полидисперсности не может быть большим, и при $x \rightarrow \infty$ его величина стремится к 1,33.

То же самое относится и к продуктам взаимодействия. Чтобы коэффициент полидисперсности принимал большие значения (как это и наблюдается в эксперименте) молекулярные массы фракций должны возрастать не по линейному закону в зависимости от номера фракции, а по более сильной зависимости.

Рассмотрим различные варианты взаимодействия двух разнородных полимеров с образованием сильно полидисперсных образцов. В качестве стартового состояния рассмотрим сначала монодисперсные исходные образцы, а затем полидисперсные.

Исходные образцы двух полимеров являются монодисперсными. Если взаимодействие между такими полимерами происходит также с образованием монодисперсных образцов, средневесовая молекулярная масса образующихся продуктов будет равна сумме молекулярных масс цепей, прореагировавших между собой. Это не требует специального доказательства.

Для получения образцов с большим коэффициентом полидисперсности необходимо, чтобы молекулярные массы конечных фракций сильно отличались друг от друга. Вновь рассмотрим упрощенное широкое ММР, приняв, что количество химически связанных макромолекул в образцах каждой из фракций равняется $n_1 \cdot 10^i$, где n — постоянное для каждой фракции число, i — номер фракции. Тогда молекулярная масса макромолекул в первой фракции будет равняться $M_1 n_1 \cdot 10^i$, во второй фракции $M_1 n_1 \cdot 10^{2i}$ и т. д., где M_1 — средневесовая молекулярная масса исходных монодисперсных образцов. Тогда средневесовая масса полученных образцов будет равна

$$M_w = \sum_1^x (M_1 n_1 \cdot 10^i)^2 / \sum_1^x M_1 n_1 \cdot 10^i = M_1 n_1 \sum_1^x 10^{2i} / \sum_1^x 10^i \quad (11)$$

Упрощая формулу (11), получаем с некоторым приближением, что $M_w \approx M_1 n_1 \cdot 10^x$. Учитывая, что исходная средневесовая молекулярная масса M_w^0 равнялась M_1 , отношение $M_w/M_w^0 \approx n_1 \cdot 10^x$, т. е. это отношение равно количеству химически связанных макромолекул в каждой фракции. Следовательно, средневесовая молекулярная масса продуктов взаимодействия должна быть равной сумме молекулярных масс макромолекул, находящихся в парном полимере.

Рассмотрим еще одну зависимость молекулярной массы фракции от номера фракции. Пусть эта зависимость будет степенной, т. е. количество связанных макромолекул в каждой фракции равно n_i^x , где i — номер фракции, а n_1 — количество связанных макромолекул в первой фракции. Тогда молекулярная масса фракций будет равна $M_i = M_1 n_i^x$, а средневесовая молекулярная масса составит

$$M_w = \sum_{i=1}^x (n_i^x M_1)^2 / \sum_{i=1}^x n_i^x M_1 = M_1 \sum_{i=1}^x n_i^{2x} / \sum_{i=1}^x n_i^x \quad (12)$$

Упрощая соотношение (12), с небольшим приближением получаем $M_w \approx n^x M_1$, т. е. и в этом случае средневесовая молекулярная масса продукта взаимодействия равна средневесовой молекулярной массе исходного образца M_1 , умноженной на количество макромолекул в каждой фракции.

Исходные образцы двух полимеров являются полидисперсными. Средневесовая молекулярная масса такого образца определяется соотношением (1). Чтобы продукт взаимодействия получился полидисперсным, возможны различные варианты. Одни из вариантов, рассмотренный нами выше, заключается в том, что малые макромолекулы реагируют с малыми, а большие с большими. В этом случае мы получили, что образующиеся продукты взаимодействия имеют средневесовую молекулярную массу во столько раз больше исходной, сколько макромолекул реагирует между собой и связывается в парный полимер.

Теперь рассмотрим такой утрированный случай, когда все большие макромолекулы во фракции x реагируют между собой, а все остальные макромолекулы во всех других фракциях также реагируют между собой. В результате образуются только две гигантские макромолекулы, и этот случай близок к завершению процесса образования сетки. Средневесовая молекулярная масса такого продукта взаимодействия будет равна

$$M_w = \frac{\left(\sum_{i=1}^{x-1} n_i M_i \right)^2 + (n_x M_x)^2}{\sum_{i=1}^{x-1} n_i M_i + n_x M_x} \quad (13)$$

Отношение этой массы к исходной M_w^0 составляет

$$M_w/M_w^0 = \left[\left(\sum_{i=1}^{x-1} n_i M_i \right)^2 + (n_x M_x)^2 \right] / \sum_{i=1}^x n_i M_i^2 \quad (14)$$

Для утрированно широкого ММР $n_1 = n_2 = \dots = n_x = n$.

После ряда преобразований получаем

$$M_w/M_w^0 = n \left[\left(\sum_{i=1}^{x-1} M_i \right)^2 + M_x^2 \right] / \sum_{i=1}^x M_i^2 \quad (15)$$

Допустим, что $M_i = M_1 \cdot 10^i$, где i — номер фракции. Тогда $M_w/M_w^0 = n \left[\left(\sum_{i=1}^{x-1} 10^i \right)^2 + 10^{2x} \right] / \sum_{i=1}^x 10^{2i} \approx n$, т. е. и в этом случае средневесовая молекулярная масса отличается от исходной во столько раз, сколько макромолекул, химически связываются между собой.

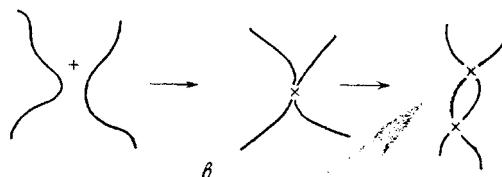
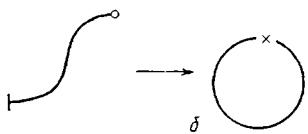
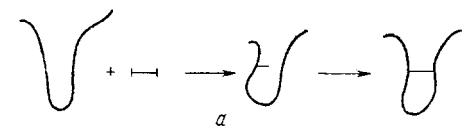


Рис. 3. Схематическое изображение внутримолекулярной реакции: *a* – взаимодействие макромолекулы с низкомолекулярным бифункциональным сшивателем, *б* – взаимодействие концевых функциональных групп одной и той же макромолекулы, *в* – взаимодействие двух разнородных макромолекул (образование парного полимера)

Таким образом, как в случае исходных монодисперсных и утирированно полидисперсных образцов, так и в случае монодисперсных и утирированно полидисперсных продуктов взаимодействия, средневесовая молекулярная масса продуктов взаимодействия во столько раз превышает средневесовую молекулярную массу исходных продуктов, сколько макромолекул находится в парном полимере. Следовательно, возражения о том, что при химическом взаимодействии макромолекул средневесовая молекулярная масса может возрастать лишь немного вследствие полидисперсности, не подтверждается.

Рассмотрим теперь особенности внутримолекулярной реакции при взаимодействии двух полимеров и ее отличия от других внутримолекулярных реакций. В работах [15, 16] показано, что при взаимодействии полимера с низкомолекулярным бифункциональным сшивателем в результате первого реакционного акта молекула сшивателя присоединяется одним концом к молекуле полимера; при дальнейшем внутримолекулярном взаимодействии реакция происходит между различными участками одной и той же макромолекулы и приводит к образованию макроциклов. Схематически это показано на рис. 3, *а*.

Таким же образом происходит внутримолекулярная реакция между двумя разнородными полимерами, реагирующими за счет взаимодействия концевых групп (рис. 3, *б*). При взаимодействии же двух полимеров, реагирующих за счет функциональных групп, расположенных вдоль цепи, две реагирующие макромолекулы оказываются связанными в результате первого реакционного акта. Последующая внутримолекулярная реакция протекает в этом случае в пределах одного макромолекулярного клубка между двумя разнородными макромолекулами, приводя к увеличению количества химических связей между ними (рис. 3, *в*).

Следует подчеркнуть, что если при сшивании полимера (например, ПС) низкомолекулярным сшивателем он теряет растворимость при возникновении уже одной сшивки на макромолекулу [11], то при образовании парного полимера В растворимость сохраняется, несмотря на то, что между макромолекулами возникает довольно большое количество химических связей (в среднем одна сшивка на 10 звеньев).

Существенное отличие заключается также в том, что природа низкомолекулярного сшивателя мало влияет на свойства конечного продукта: при использовании различных низкомолекулярных сшивателей конечным продуктом является спицкий ПС, хотя его свойства могут изменяться вследствие структурной неоднородности полимера. При взаимодействии же двух полимеров второй компонент существенно влияет как на ход реакции, так и на свойства конечного продукта – парного полимера, в котором сочетаются свойства обоих равнопоченных партнеров.

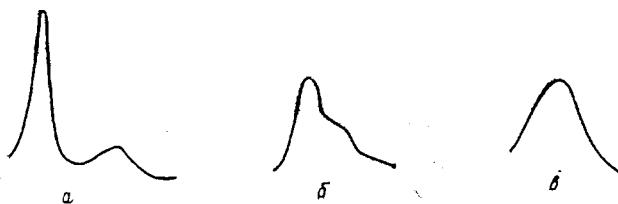


Рис. 4. Седиментация механической смеси двух полимеров и парных полимеров, выделенных на разных стадиях реакции: *a* – смесь двух полимеров, *b* – фракция А, *c* – фракция В. $M_{\text{ПТХБ}}=1 \cdot 10^5$, $M_{\text{ПС}}=3 \cdot 10^5$, ПТХБ : ПС = 50 : 50 мол. %

В процессе сплавления ПС низкомолекулярным бифункциональным спивателем увеличивается структурная неоднородность системы: на начальной стадии реакции седиментограммы полимеров имеют один пик; с увеличением глубины реакции седиментограммы усложняются и приобретают вид сложного полимодального распределения с тремя- четырьмя максимумами [16].

При образовании парного полимера ПС с ПТХБ, напротив, уменьшается неоднородность системы в ходе реакции: на седиментограмме смеси двух полимеров (рис. 4) наблюдается два пика, соответствующие различному осаждению каждого из полимеров; по мере углубления реакции между полимерами эти пики сливаются в один и уменьшается плечо высокомолекулярной части градиентной кривой.

Описанная выше внутримолекулярная реакция между разнородными макромолекулами будет протекать до тех пор, пока возможно взаимопроникновение; образовавшиеся химические связи и несовместимость полимеров также будут тормозить ее. При взаимодействии ПТХБ с ПС максимально достижимая конверсия составляет ~10%, т. е. парный полимер В содержит ~90% непрореагировавших функциональных групп.

Реакция между полимерами (ПТХБ и ПС) может быть остановлена на этой стадии, если проводить ее в токе HCl или в реакционную среду ввести посторонний нереакционноспособный полимер. При этом продуктом реакции является только растворимый парный полимер В.

Реакция может быть продолжена вплоть до образования нерастворимого продукта Д, если реакционную массу выдерживать продолжительное время (реакцию лучше вести без перемешивания). Реакция может быть продолжена и в том случае, если сначала прервать ее на стадии образования полимера В, выделить и очистить его переосаждением от примеси гомополимеров, полимера А и т. д., а затем вновь растворить в нитробензоле и ввести катализатор.

Так как при этом в реакционной среде нет других реагентов, кроме парных макромолекул В, естественно было предположить [34], что на глубоких стадиях реакция происходит между парными макромолекулами за счет имеющихся у них непрореагировавших функциональных групп (реакция второго рода). При этом продукт взаимодействия еще может быть растворимым (полимер С).

Действительно, из табл. 7 видно, что на третьей стадии в продукте реакции уменьшается содержание фракции В и появляется трудно растворимая фракция С, которая в условиях опыта выделяется в виде геля, но растворяется в горячих нитробензоле и тетрахлорэтане. Состав парного полимера при его превращении из В в С существенно не изменяется (по данным элементного анализа на хлор). Это вполне понятно, поскольку все реагирующие парные макромолекулы В содержат и ПТХБ и ПС.

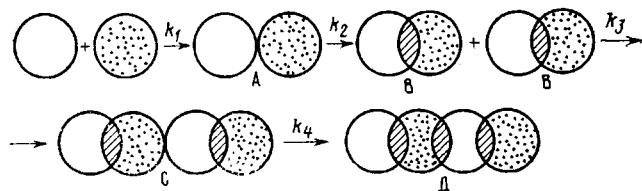
Реакция между парными макромолекулами медленная ($k_3=0,5 \cdot 10^{-2}$ (моль/л·мин⁻¹)) и сопровождается малым изменением глубины реакции (θ увеличивается всего на 1%). Небольшое изменение глубины реакции указывает на то, что парные макромолекулы на третьей стадии связываются лишь периферией; при этом энергия активации выше, чем на первой и второй стадиях (150 кДж/моль). На этой стадии она становится соизмеримой с E_a дегидрохлорирования ПТХБ, равной 130 кДж/моль [66], поэтому на глубоких стадиях протекает побочная реакция дегидрохлорирования незамещенных звеньев ПТХБ [34].

Из табл. 7 видно, что с течением времени выход полимера С начинает уменьшаться, зато в продукте реакции появляется полностью нерастворимый полимер Д. Это дает основание говорить о четвертой стадии реакции, когда возможно протекание

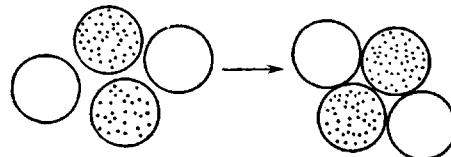
внутримолекулярной реакции второго рода между парными макромолекулами. К сожалению, эта стадия реакции протекает в геле и не поддается изучению рефрактометрическим методом. Косвенным подтверждением служит изменение свойств парных полимеров, выделенных на глубоких стадиях реакции: по данным рентгеноструктурного анализа на глубоких стадиях ослабляются, а затем полностью исчезают сигналы, характерные для ПС-фрагментов [34], что указывает на их участие в дальнейшей реакции.

В процессе превращения парного полимера С в Д увеличивается коэффициент молекулярной упаковки с 0,653 до 0,705, который на самой глубокой стадии превращения парного полимера превышает даже среднее значение для полимеров, равное 0,695.

Самым важным моментом при синтезе парных полимеров является выбор условий проведения реакции. Чтобы взаимодействие между двумя полимерами протекало через ряд последовательных превращений парного полимера $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ и приводило к образованию не хаотически спущего, а собственно парного полимера, должны быть подобраны такие оптимальные условия реакции (табл. 7), чтобы $k_2 > k_1$ [35]. В этом случае на первой и второй стадиях реакции взаимодействие происходит преимущественно в пределах двух (или небольшого числа) макромолекулярных клубков



Рост $M_{\text{ПТХ}}$, повышение температуры и увеличение концентрации полимеров в растворе резко повышают скорость межмолекулярной реакции на первой стадии, в результате чего взаимодействие происходит сразу в пределах многих макромолекулярных клубков



При таком течении процесса в реакционной среде очень быстро образуется гель, а свойства нерастворимого полимера Д существенно отличаются от полимера Д, полученного в оптимальных условиях: у него более высокая температура стеклования, которая к тому же имеет тенденцию увеличиваться с глубиной реакции, как и при увеличении числа спивок в обычных сетчатых полимерах. Большое число поверхностных контактов между реагирующими макромолекулами и небольшая глубина их взаимопроникновения приводят к образованию полимера более рыхлой структуры: его коэффициент упаковки уменьшается до 0,630—0,650 и становится ниже среднего значения для полимеров (0,695).

Увеличение концентрации катализатора, ускоряя весь процесс в целом, в большей степени ускоряет внутримолекулярную реакцию; при этом плотность полимера и коэффициент упаковки увеличиваются.

Совокупное влияние молекулярной массы полимеров и их концентрации в растворе, которое обусловливает состояние реакционной массы до реакции, можно учесть с помощью параметра $[\eta] c_0$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость смеси полимеров, c_0 — концентрация полимеров. При $[\eta] c_0 \leq 0,5$ образуются только растворимые парные полимеры, а при $[\eta] c_0 \geq 2$ очень быстро образуется гель. Варьируя концентрацию полимеров в растворе, можно направить процесс в сторону преимущественного образования парного полимера В, используя полимеры любой молекулярной массы, если значение $[\eta] c_0$ будет в пределах 0,5—2,0.

Таким образом, используя реакции между разнородными полимерами, содержащими функциональные группы в повторяющихся звеньях, можно получить набор структур и свойств образующихся продуктов. Это достигается изменением условий

синтеза. Непременным условием такого синтеза является наличие пары полимеров, функциональные группы которых могут реагировать друг с другом, а также наличие общего растворителя для этой пары полимеров. Необходимо тщательно подобрать условия синтеза с тем, чтобы получить желаемую структуру парных полимеров: если требуется получение разветвленных полимеров, реакцию необходимо проводить в разбавленном растворе при относительно малой концентрации катализатора, низкой температуре, непродолжительное время. Если же требуется получить парный полимер, в котором имеется много химических связей между двумя (или небольшим числом) макромолекул, то реакцию следует проводить в полуразбавленном растворе более продолжительное время. Для быстрого образования сетчатого полимера реакцию следует проводить в более концентрированном растворе при повышенной температуре и большом содержании катализатора.

В зависимости от условий реакции образуются полимерные системы с различной структурой и свойствами. Особый интерес и новизну представляют собственно парные полимеры, являющиеся продуктами взаимодействия двух или небольшого числа разнородных макромолекул по функциональным группам, расположенным вдоль их цепей. Эти системы являются растворимыми, из них можно формовать однородные образцы, вынужденно совмещая в них несовместимые полимеры. Естественно, что круг вовлекаемых в такие реакции полимерных веществ будет в дальнейшем расширяться, и в этой области можно ждать новых интересных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Хэм Д. // Сополимеризация. М., 1971. 616 с.
- Okawara M. // J. Adhes. Soc. Japan. 1981. V. 17. № 10. P. 415.
- Sherrington D. C. // Nouv. J. Chim. 1982. V. 6. № 12. P. 661.
- Moore J. A., Carragher C. E. // Modif. Polymer Proc. Symp. N. Y.; L., 1983. Р. 1.
- Millan J., Martinez G., Mijangos C. // Rev. plast. mod. 1985. V. 36. № 351. P. 317.
- Tedtke M. // Leipzig. Dtsch. Verl. Grundstoffind. 1985. 205 с.
- Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. // Макромолекулярные реакции. М., 1977. 255 с.
- Boucher E. A. // Progr. Polymer Sci. 1978. V. 6. № 2. P. 63.
- Cameron G. G. // Macromolec. Chem. V. 2. L., 1982. P. 271.
- Платэ Н. А., Ноа О. В., Строганов Л. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11.
- Донцов А. А. // Процессы структурирования эластомеров. М., 1978. С. 31.
- Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Сетчатые полимеры. М., 1979.
- Душек К. // Каучук и резина. 1984. № 12. С. 32.
- De Lucce Freitas L. L., Jakoli M., Maldaner, Stabler R. // Polymer Bull. 1984. V. 11. № 5. Р. 407.
- Ананьевна Т. Д. // Дис ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983. 152 с.
- Краковская М. Г., Ананьевна Т. Д., Ануфриева Е. В., Некрасова Т. Н., Кленин С. И., Кривобоков В. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10.
- Dems Andrzej // Zesz. nauk. Plodz. 1975. № 219. Р. 5.
- Sisido Masahiko // Kobunshi High Polymer Japan. 1977. V. 26. № 4. P. 260.
- Okamoto A., Toyoshima K., Mita J. // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 4. P. 341.
- Muma Umaru // Kobunshi Polymer Appl. 1984. V. 33. № 12. P. 589.
- Imanishi Yukio // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1979. V. 14. P. 1.
- Marawetz H. // Polymer Engng Rev. 1983. V. 2. № 4. P. 311.
- Бектуров Е. А., Бимендина Л. А. // Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977.
- Харенко А. В., Калюжная Р. И., Зезин А. В., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2657.
- Кабанов В. А., Зезин А. В. // Pure and Appl. Chem. 1984. V. 56. № 3. P. 343.
- Ерухимович И. Я. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. «Мат. методы для исследования полимеров и биополимеров». Пущино, 1985. С. 24.
- Philip B., Linow K.-J., Dautzenberg H. // Wiss. Z. Teckn. Hochsch. Carl Schorlemmer. Ieuna — Merseburg. 1985. V. 27. № 3. P. 295.
- Коршак В. В., Воинцева И. И., Аскадский А. А., Супрун А. П., Никольский О. Г., Слонимский Г. Л. А. с. 717077 СССР // Б. И. 1980. № 7.
- 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.
- Коршак В. В., Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Супрун А. П., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 265. № 5. С. 1147.
- Мустафаева Б. Б. Дис ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983. 158 с.
- 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. 111.
- Коршак В. В., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Никольский О. Г., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Белавцева Е. М., Радченко Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1929.
- Коршак В. В., Воинцева И. И., Супрун А. П., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 140.

35. Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Евстифеева И. И., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1257.
36. Korshak V. V., Suprun A. P., Slonimskii G. L., Askadskii A. A., Birshtein T. M., Vo-intseva I. I., Mustafaeva B. B., Nikolskii O. G. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 9. S. 2153.
37. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. // Полимерные смеси и композиты. М., 1979. С. 60.
38. Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 10. Р. 1347; 1950. V. 18. № 8. Р. 1084. Карагин В. А., Берестнева З. Я., Калашникова В. Г. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 2. С. 203.
39. Халатур П. Г., Хохлов А. Р. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 1357.
40. Witten T. A., Prentis I. J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 8. Р. 4247.
41. Moroni A., Schulz G. // Makromolek. Chem. 1968. B. 118. S. 313.
42. Эскип В. Б., Барановская И. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2549.
43. Эскип В. Б., Барановская И. А., Худайбердиев У. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 364.
44. Jachowicz J., Marawetz H. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3. Р. 828.
45. Lipatov U., Chornaya V., Nesterov A. // Polymer Bull. 1984. V. 12. № 1. Р. 49.
46. Marawetz H. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 12. Р. 689.
47. Vollmert B., Shutz H. // Angew. Makromolek. Chemie. 1971. B. 20. S. 71.
48. Vollmert B. // Pure Appl. Chem. 1975. V. 43. № 1/2. Р. 183.
49. Иржак В. И., Кузуб Л. И., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 6.
50. Marawetz H., Cho I.-R., Gans P. J. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 4. Р. 624.
51. Marawetz H. // Macromolecules in Solution. N. Y., 1965. 409 р.
52. Marawetz H., Song W. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 4. Р. 5714.
53. Cho J.-R., Marawetz H. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 4. Р. 628.
54. Marawetz H. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1978. V. 62. Р. 271.
55. Worsfold D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 2. Р. 337.
56. Black P. E., Worsford D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 9. Р. 1841.
57. Worsfold D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 1. Р. 99.
58. Worsfold D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 12. Р. 2271.
59. Iwata H., Ikada I. // Macromol. Chem. 1980. V. 181. № 2. Р. 517.
60. Игнатов В. Н., Васнецов В. А., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 899.
61. Соболева Т. А., Супрун А. П., Колесников Г. С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 5. С. 639.
62. Соболева Т. А., Супрун А. П., Павлова С. А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1.
63. Супрун А. П., Соболева Т. А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 6. С. 1128.
64. Tatsuo Matsuda, Shigetada Fujii // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. № 10. Р. 2617.
65. Аскадский А. А., Супрун А. П., Воинцева И. И., Соболева Т. А., Громова Е. А., Комарова Л. И., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 3.
66. Польман Г. С., Гинзбург Л. В., Кузьминский Л. С., Медведева А. М., Соколовский А. А., Шашков А. С., Соболева Т. А., Беляевский А. Б. // Кинетика и механизм полиреакций. Т. 5. Будапешт, 1969. С. 61.
67. Супрун А. П., Соболева Т. А., Воинцева И. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2125.
68. Воинцева И. И., Шашков А. С., Величко Ф. К., Супрун А. П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1625.
69. Воинцева И. И., Супрун А. П., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. А. с. 639900 СССР // Б. И. 1978. № 48.
70. Воинцева И. И., Шашков А. С., Супрун А. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1640.
71. Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафьевна Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Бычко К. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 376.
72. Caraculaci A. A. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. № 2. Р. 385.
73. Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Казанцева В. В., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2447.

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

PAIRED POLYMERS

Askadskii A. A., Vointseva I. I.

С у м м а р у

Features of chemical interaction in solution of functional groups situated in repeating units of two different polymers are discussed. As a result of such interaction the branched, network and paired polymers can be formed. The last ones are formed when two or small number of macromolecules chemically interact in the region of their interpenetration, and an increase of the degree of conversion is not accompanied by increasing of MM and by loss of solubility. The pathways of regulation of the structure and properties of such systems, possibilities of chemical mixing of incompatible polymers resulting in formation of homogeneous transparent samples combining properties of initial homopolymers or having the superior ones are discussed.