

УДК 541.64:539.2

## О РОЛИ ВНУТРИ- И МЕЖМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Изучено влияние ММ полимеров и условий реакции на процесс образования парных полимеров полигирихлорбутадиена и ПС в реакции Фриделя – Крафтса. Показано, что при преобладании внутримолекулярной реакции (ММ полигирихлорбутадиена  $15 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ ,  $c_0 \sim 2\%$ ,  $[AlCl_3] = 0,3 - 0,6$  моль,  $10 - 20^\circ$ ) взаимодействие разнородных макромолекул происходит преимущественно в пределах одной пары макромолекулярных клубков и приводит к образованию парного полимера упорядоченного строения с пониженной  $T_c$  и повышенной плотностью. В тех условиях, когда преобладает межмакромолекулярная реакция (увеличение ММ полигирихлорбутадиена,  $c_0$ ,  $[AlCl_3]$ , повышение температуры), взаимодействие происходит сразу в пределах многих макромолекулярных клубков и приводит к образованию парного полимера хаотического строения, имеющего более высокую  $T_c$  и низкую плотность.

Парными полимерами названы полимакромолекулярные образования, полученные при химическом взаимодействии двух различающихся по химическому строению типов макромолекул за счет функциональных групп, расположенных вдоль их цепей [1]. Специфика образования парных полимеров заключается в том, что в химическом взаимодействии вступают два разнородных несовместимых полимера, между которыми в ходе реакции возникают ковалентные связи.

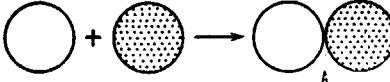
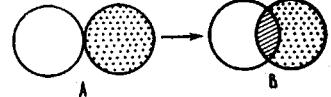
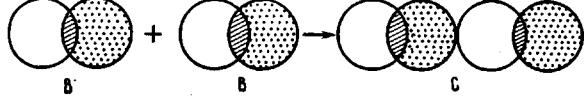
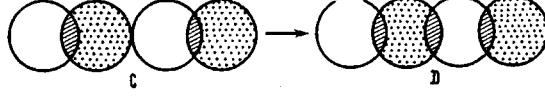
Ранее [1, 2] нами была изучена реакция Фриделя – Крафтса между полигирихлорбутадиеном (ПГХБ) с  $M = 15 \cdot 10^4$  и ПС с  $M = 4 \cdot 10^4$  и показано, что в определенных условиях ( $c_0 \sim 2 - 3\%$ ,  $[AlCl_3] \sim 0,3$  моль/моль ПГХБ при  $20^\circ$ ) происходит чередование внутри- и межмакромолекулярных реакций, причем на глубоких стадиях (третья и четвертая стадии) во взаимодействие вступают уже связанные в пару макромолекулы за счет участков, не затронутых реакцией, как показано в табл. 1.

Межмакромолекулярной реакцией будем называть химическую реакцию между контактирующими макромолекулярными частицами, которые представляют собой либо исходные разнородные макромолекулы, либо уже образовавшиеся парные макромолекулы. Внутримакромолекулярной реакцией будем называть химическую реакцию функциональных групп внутри зоны взаимопроникновения разнородных макромолекулярных клубков с постепенным увеличением количества химических связей между ними. Движущей силой взаимопроникновения несовместимых макромолекул может быть только сама химическая реакция, которая в то же время на определенной стадии начнет тормозить этот процесс вследствие фиксации цепей в точках спивки. При высокой реакционной способности функциональных групп глубина реакции определяется глубиной взаимопроникновения макромолекул, которое невелико даже в очень концентрированных (15–30%) растворах [3].

Найденная нами на стадиях I–III глубина реакции достигала максимально  $\sim 11\%$  (табл. 1). Глубину реакции на стадии IV невозможно определить с помощью выбранного нами метода исследования (рефрактометрический), так как происходит окрашивание и желатипизация реакционной массы.

Таблица 1

## Схема образования парных полимеров в условиях преобладания внутримолекулярной реакции

Стадия реакции	Схема взаимодействия разнородных макромолекулярных клубков	Тип реакции	Глубина реакции $\theta$ , %	Растворимость парного полимера
I		Межмакромолекулярная первого рода	1	Растворим (ароматические и хлорированные углеводороды, диоксан, ТГФ, нитробензол)
II		Внутримакромолекулярная первого рода	10	Ограничено растворим (те же, кроме CCl4)
III		Межмакромолекулярная второго рода	11	Труднорастворим (горячий нитробензол, тетрахлорэтан)
IV		Внутримакромолекулярная второго рода	—	Нерастворим

В настоящей работе на основании анализа кинетических данных, полученных на ранних стадиях реакции, исследования закономерностей гелеобразования на глубоких стадиях, а также свойств нерастворимого парного полимера D, выделенного на последней стадии, показано, что в зависимости от ММ полимеров и условий реакции образование парных полимеров может происходить двумя путями и приводить к образованию продуктов различного строения.

В работе использовали блочный ПС с  $M=4\cdot10^4$  и  $4\cdot10^5$  (элементный состав соответствует вычисленному), а также ПТХБ с  $M=6\cdot10^3-8\cdot10^5$  с содержанием хлора 66,5–67,5% (вычислено 67,57%).

Реакцию между полимерами проводили в нитробензоле при  $10-30^\circ$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$  (0,3–0,9 моля/моль ПТХБ) при эквимольном соотношении полимеров; концентрация раствора варьировали в пределах 0,6–6,7 г/дл (0,5–7,0%).

Константы скорости реакции на стадиях I–III ( $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ ) определяли рефрактометрическим методом [4].

Для изучения скорости гелеобразования на глубоких стадиях раствор смеси полимеров, приготовленный на серию опытов, помещали в конические колбы, воздух вытесняли инертным газом, колбы терmostатировали и вводили катализатор  $\text{AlCl}_3$  в нитробензоле. Первый опыт из каждой серии прерывали в момент начала гелеобразования; остальные опыты останавливали через различные промежутки времени после этого. Полимеры выделяли в виде набухшего геля и экстрагировали последовательно четыреххлористым углеродом (фракция А), хлороформом (фракция В), горячим тетрахлорэтаном (фракция С). Каждую фракцию выделяли из раствора, осаждая спиртом; последней оставалась нерастворимая фракция D.

Плотность полимера  $\rho$  определяли путем выравнивания плотности полимерной пленки и жидкости Туле при  $20^\circ$ . Температуру стеклования определяли термомеханическим методом при давлении 0,08 МПа и скорости роста температуры 1,5 град/мин.

Нами установлено, что ПТХБ и ПС в условиях реакции Фриделя – Крафтса вступают во взаимодействие с образованием парных полимеров во всем диапазоне исследованных ММ ( $M_{\text{птхб}}=6\cdot10^3-8\cdot10^5$ ,  $M_{\text{пс}}=4\cdot10^4-4\cdot10^5$ ), т. е. полимеры с различной ММ химически связываются между собой и не могут быть разделены экстракцией на исходные компоненты.

Скорость реакции и свойства образующихся полимеров зависят от ММ исходных полимеров, но эта зависимость не одинакова для обеих исходных полимеров: при увеличении  $M_{\text{пс}}$  от  $4\cdot10^4$  до  $4\cdot10^5$  выход невступившего в реакцию ПС уменьшается с 15–20 до 5–10% [5], т. е. увеличение  $M_{\text{пс}}$  несколько повышает полноту реакции между двумя полимерами, но, как видно из табл. 2, практически не влияет на скорость гелеобразования.

В то же время  $M_{\text{птхб}}$  оказывает очень большое влияние на скорость гелеобразования (табл. 2): при молекулярной массе ПТХБ  $\leqslant 7\cdot10^4$  в выбранных условиях реакции образуются только растворимые парные полимеры; при использовании ПТХБ с более высокой ММ в большом количестве образуется гель.

Доминирующая роль ПТХБ, очевидно, связана с тем, что этот полимер первым вступает в реакцию: атака катализатора ( $\text{AlCl}_3$ ), введенного в реакционную смесь, направлена на макромолекулы ПТХБ, где возникают реакционноспособные центры, за счет которых в дальнейшем ПТХБ реагирует с макромолекулами ПС [2].

Исследование кинетики начальных стадий реакции показало, что  $M_{\text{птхб}}$  влияет на соотношение скоростей внутри- и межмакромолекулярных реакций, чередующихся в процессе взаимодействия двух полимеров (табл. 3). При  $M_{\text{птхб}} \leqslant 7\cdot10^4$  константы скорости реакции на второй и третьей стадиях ( $k_2$  и  $k_3$ ) равны нулю, следовательно, реакция останавливается на первой стадии ( $k_1 > 0$ ), а взаимопроникновения макромолекулярных клубков и внутримолекулярной реакции не происходит; в результате образуется только растворимый парный полимер A.

При  $M_{\text{птхб}}=15\cdot10^4-8\cdot10^5$  реакция протекает с последовательным превращением парных полимеров по схеме A → B → C → D (табл. 1), каждый из которых был выделен прерыванием реакции в моменты, соответствующие перегибам на кинетической кривой [1]. Из табл. 3 видно, что при этом  $k_2$  и  $k_3$  больше нуля. Это указывает на возможность взаимопроникновения и

Таблица 2

**Влияние молекулярной массы ПТХБ и ПС на скорость образования  
и свойства нерастворимого парного полимера  
( $c_0=2,5$  г/дл,  $[AlCl_3]=0,3$  моль/осново-моль ПТХБ,  $20^\circ$ )**

$M_{ПТХБ} \cdot 10^{-3}$	Время, ч	Выход геля, %		$\rho^*, \text{г}/\text{см}^3$	$T_c^\circ$	$M_{ПТХБ} \cdot 10^{-3}$	Время, ч	Выход геля, %		$\rho^*, \text{г}/\text{см}^3$	$T_c^\circ$
		$M_{ПС} = 4 \cdot 10^4$	$M_{ПС} = 4 \cdot 10^5$					$M_{ПС} = 4 \cdot 10^4$	$M_{ПС} = 4 \cdot 10^5$		
6	140	0	0	—	—	370	2	25	27	—	—
70	140	0	0	—	—	370	4	80	84	—	—
150	2	0	0	—	—	370	6	91	94	—	—
150	4	72	73	—	—	370	24	100	100	1,300	50
150	6	84	86	—	—	800	2	100	100	1,290	50
150	24	91	100	1,322	40						

\* Для ПС с  $M=4 \cdot 10^5$ .

Таблица 3

**Влияние  $M_{ПТХБ}$  и условий реакции на скорость начальных стадий  
реакции**  
(Температура реакции  $20^\circ$ ,  $c_0=2,5$  г/дл)

$M_{ПТХБ} \cdot 10^{-3}$	$[AlCl_3]$ , моль/ осново-моль ПТХБ	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$M_{ПТХБ} \cdot 10^{-3}$	$[AlCl_3]$ , моль/ осново-моль ПТХБ	$k_1$	$k_2$	$k_3$
		л/моль·мин	л/моль·мин	л/моль·мин			л/моль·мин	л/моль·мин	л/моль·мин
		л/моль·мин					л/моль·мин		
6	0,30	0,13	0	0	150 **	0,30	11,00	1,28	3,67
70	0,30	0,21	0	0	150	0,20	0,50	0,60	0
150	0,30	0,50	1,10	0,50	150	0,25	0,50	0,85	0
200	0,30	0,45	0,64	0,70	150	0,30	0,50	1,10	0,50
250	0,30	0,55	0,11	0,31	150	0,35	1,67	4,20	1,14
370	0,30	0,55	0,11	0,17	150 ***	0,30	0,16	0,20	0
800	0,30	1,07	0,10	0,42	150	0,30	0,50	1,10	0,50
150 *	0,30	0,12	0,14	0	150	0,30	0,76	0,16	—
150	0,30	0,50	1,10	0,50	150 ****	0,30	0,63	—	—

\* При  $10^\circ$ ; \*\* при  $30^\circ$ ; \*\*\*  $c_0=1,5$  г/дл; \*\*\*\*  $c_0=3,5$  г/дл.

Таблица 4

**Влияние концентрации полимеров в растворе на скорость образования  
и свойства нерастворимого парного полимера**  
( $M_{ПТХБ}=37 \cdot 10^4$ ,  $M_{ПС}=4 \cdot 10^5$   $[AlCl_3]=0,3$  моль/осново-моль ПТХБ,  $20^\circ$ )

$c_0$ , г/дл	Время, ч	Выход геля, %	$\rho^*$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c^\circ$	$c_0$ , г/дл	Время, ч	Выход геля, %	$\rho^*$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c^\circ$
1,25	14	37	—	—	2,50	6,0	94	1,302	50
1,25	48	100	1,350	44	5,00	0,75	86	—	—
2,50	2,5	27	—	—	5,00	1,00	100	1,258	57
2,50	3,0	81	—	—					

внутримолекулярной реакции, а также дальнейшего взаимодействия между парными макромолекулами.

В интервале  $M_{ПТХБ}=15 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$   $k_2 > k_1$ , т. е. преобладает внутримолекулярная реакция, а при  $M_{ПТХБ} \geq 25 \cdot 10^4$  преобладает межмакромолекулярная реакция ( $k_1 > k_2$ ). Из табл. 2 видно, что это приводит к ускорению гелеобразования в системе с увеличением  $M_{ПТХБ}$ , а также к уменьшению плотности и повышению  $T_c$  парного полимера D.

При постоянной  $M_{ПТХБ}$  на соотношение  $k_1$  и  $k_2$  влияет увеличение концентрации полимеров в растворе  $c_0$ : с увеличением  $c_0$  значение  $k_1$  увели-

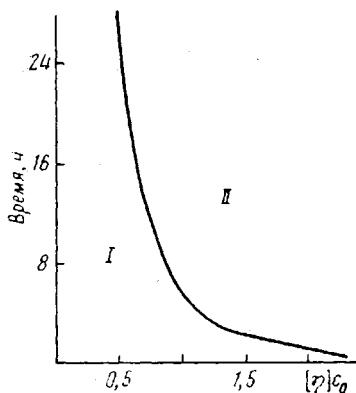


Рис. 1

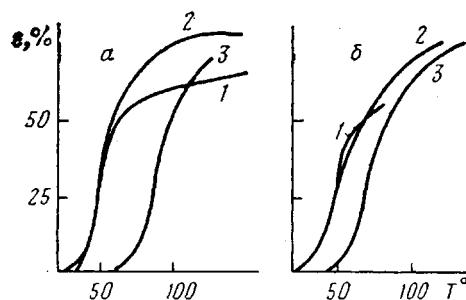


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени начала гелеобразования от  $[\eta]c_0$  ( $[AlCl_3]=0,3$  моль/осново-моль ПТХБ,  $20^\circ$ ): I – золь, II – гель

Рис. 2. Термомеханические кривые парного полимера D, полученного при  $10$  (1),  $20$  (2) и  $30^\circ$  (3) (a) и при  $[AlCl_3]=0,3$  (1),  $0,6$  (2) и  $0,9$  моль/осново-моль ПТХБ (3) (б)

чивается, а  $k_2$  уменьшается, что приводит на глубоких стадиях к значительному ускорению гелеобразования, а также уменьшению плотности и повышению  $T_c$  парного полимера D (табл. 4).

Совокупное влияние ММ полимеров и их концентрации в растворе, определяющее глубину взаимопроникновения реагирующих макромолекул до реакции [6], можно учесть с помощью безразмерного параметра  $[\eta]c_0$ , где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость исходной смеси полимеров в нитробензоле, дл/г;  $c_0$  – исходная концентрация смеси полимеров в растворе, г/дл.

Так, например, при  $M_{PTXB}=6 \cdot 10^3$  и  $c_0=2,5$  г/дл ( $[\eta]c_0=0,75$ ) гелеобразование не наблюдалось в течение 140 ч и более (табл. 2), а при  $c_0=6,7$  г/дл ( $[\eta]c_0=2,1$ ) менее чем через час от начала реакции выход геля составлял 100%.

На рис. 1 представлена экспериментально найденная зависимость времени начала гелеобразования от величины  $[\eta]c_0$ , которая разделяет область существования растворимых (ниже кривой) и нерастворимых (выше кривой) парных полимеров. Из рисунка видно, что при  $[\eta]c_0 \leq 0,5$  образуются только растворимые парные полимеры, а при  $[\eta]c_0 \geq 2$  очень быстро происходит гелеобразование. Растворимая фракция парного полимера с максимальной степенью связности макромолекул (фракция В) может быть получена при взаимодействии ПТХБ и ПС любой ММ (в исследованном интервале) при  $0,5 \leq [\eta]c_0 \leq 2,0$ . По графику можно приблизительно определить время, за которое в системе образуется гель при выбранном значении  $[\eta]c_0$  и при постоянной температуре и концентрации катализатора, так как скорость гелеобразования зависит от условий реакции.

Влияние условий реакции на скорость гелеобразования показано в табл. 5: при  $10^\circ$  и  $[AlCl_3]=0,3$  моль/осново-моль ПТХБ парные полимеры довольно долго остаются растворимыми; при повышении температуры и увеличении  $[AlCl_3]$  в системе очень быстро образуется гель.

Анализ кинетических данных (табл. 3) показывает, что повышение температуры реакции, ускоряя весь процесс, в первую очередь ускоряет межмакромолекулярную реакцию: при повышении температуры от  $10$  до  $30^\circ$  значение  $k_1$  увеличивается в  $\sim 100$  раз (при этом  $k_2$  увеличивается в  $\sim 10$  раз). Это отражается на свойствах полимера D: при увеличении температуры реакции повышается его  $T_c$  (рис. 2, a). Как видно из табл. 5, в процессе образования полимера D при  $10$ – $20^\circ$  его  $T_c$  имеет тенденцию к понижению с глубиной реакции, а при  $30^\circ$ , напротив, к повышению, что характерно для обычных сетчатых полимеров с увеличением числа спивок.

Увеличение концентрации катализатора также ускоряет весь процесс, но в большей степени внутримолекулярную реакцию (табл. 3). Преобла-

Таблица 5

**Влияние температуры и концентрации катализатора на скорость  
образования и свойства нерастворимого парного полимера  
( $M_{\text{ПТХБ}}=15 \cdot 10^4$ ,  $M_{\text{ПС}}=4 \cdot 10^5$ ,  $c_0=2,5$  г/дл)**

$T^\circ$	[ $\text{AlCl}_3$ ], моль/ осново- моль ПТХБ	Время, ч	Выход геля, %	$T_c^\circ$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T^\circ$	[ $\text{AlCl}_3$ ], моль/ осново- моль ПТХБ	Время, ч	Выход геля, %	$T_c^\circ$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
10	0,3	19	22	66	—	30	0,3	1,3	67	48	—
10	0,3	20	95	55	—	30	0,3	7,0	100	74	1,341
10	0,3	28	100	38	1,342	20	0,6	1,5	78	56	—
20	0,3	4,5	73	48	—	20	0,6	6,0	99	37	1,345
20	0,3	6,0	86	42	—	20	0,9	1,2	92	36	—
20	0,3	17,0	100	40	1,342	20	0,9	6,0	100	56	1,359

дание внутримолекулярной реакции отражается на плотности парного полимера  $D$ , которая увеличивается с повышением [ $\text{AlCl}_3$ ] (табл. 5). Одновременное ускорение межмолекулярной реакции приводит к ускорению гелеобразования и повышению  $T_c$  полимера D (рис. 2, б).

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что в тех случаях, когда на ранних стадиях преобладает межмолекулярная реакция ( $k_1 > k_2$ ), во взаимодействие вступает сразу много разнородных макромолекул, и строение парного полимера характеризуется наличием многих поверхностных контактов без значительного взаимопроникновения. Такой полимер имеет повышенную  $T_c$  и меньшую плотность.

В тех случаях, когда на ранних стадиях преобладает внутримолекулярная реакция ( $k_2 > k_1$ ), процесс преимущественно идет в пределах одной пары (или небольшого числа) разнородных макромолекул, как схематически показано в табл. 1. Образующийся при этом парный полимер D имеет число химических связей внутри макромолекулы больше, чем между соседними макромолекулами. По данным рентгеноструктурного анализа, эта структура абсолютно аморфна [2] и, возможно, это является причиной понижения  $T_c$ . Плотность же такого полимера увеличивается в результате относительно глубокого взаимопроникновения реагирующих макромолекулярных клубков.

Очевидно, при всех условиях реализуются оба механизма образования парных полимеров; варьируя молекулярную массу исходных полимеров и условия реакции, можно направить процесс в сторону преимущественного протекания каждого из них.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 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., Воинцева И. И., Супрун А. П., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 140.
- Vollmert B., Stuhs H. // Angew. Makromolec. Chemie. 1971. V. 20. № 276. P. 71.
- Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Казанцева В. В., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2447.
- 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.
- Де Жени П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 368.

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

Поступила в редакцию  
6.I.1986

ON THE ROLE OF INTRA- AND INTERMACROMOLECULAR REACTIONS  
IN SYNTHESIS OF PAIRED POLYMERS

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

S u m m a r y

The effect of MM of polymers and reaction conditions on the formation of paired polymers — polytrichlorobutadiene (PTCB) and PS in Fridel-Crafts reaction has been studied. For predomination of the intramolecular reaction ( $M_{PTCB}=1.5\cdot10^5-2\cdot10^5$ ,  $c_0 \approx \approx 2\%$ ,  $[AlCl_3]=0.3-0.6$  mol, 10-20°) the interaction of different macromolecules proceeds mainly inside one pair of macromolecular coils and results in formation of the paired polymer of the ordered structure with depressed  $T_g$  and elevated density. In conditions of predomination of the intermacromolecular reaction (increase of  $M_{PTCB}$ ,  $c_0$ ,  $[AlCl_3]$ , enhancing of temperature) the interaction spreads over many macromolecular coils and results in formation of the paired polymer of the chaotic structure having higher  $T_g$  and lower density.