

меров (с мезогенными группами в основной цепи) можно получить только в случае аморфных полимеров. К сходным выводам пришли Рингсдорф и Шнеллер [1]. Дальнейшее укорачивание мезогенного фрагмента при той же длине гибкой связки приводит к утрате мезоморфных свойств (полиэфир V).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ringsdorf H., Schneller A. // Brit. Polymer J. 1981. V. 13. № 2. P. 43.
2. Meurisse P., Noel C., Monneri L., Fayolle B. // Brit. Polymer J. 1981. V. 13. № 2. P. 55.
3. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
4. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
5. Cehwan G., Alberts H., Kricheldorf H. R. // Ann. 1981. B. 1981. № 7. S. 1257.
6. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Смирнова Г. С., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1158.
7. Цукрук В. В., Шилов В. В., Лохоня О. А., Скороходов С. С. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Т. 3. Чернигов, 1988. С. 418.
8. Nicely V. A., Dougherty J. T., Renfrol L. W. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 3. P. 573.
9. Skorokhodov S. S., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Bilibin A. Yu. // Тез. VIII. Conf. «The synthesis of polymer and polymer liquid crystals». Lachti, 1986. P. 48.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.02.89

УДК 541.64 : 542.954

И. И. Воинцева, И. И. Евстифеева, А. П. Супрун,
А. А. Аскадский, И. А. Барановская, Н. В. Дьяконова

ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изучены вторичные реакции парных полимеров, образующихся при межцепном химическом взаимодействии в растворе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с ПС в присутствии AlCl_3 . Показано отличие процесса образования парных полимеров от процесса получения спиральных полимеров. На основании исследования ММ парных полимеров доказана возможность взаимодействия функциональных групп в пределах одной пары разнородных макромолекулярных клубков. Установлена принципиальная возможность получения модифицированных полимеров (парных и тройных) через парные взаимодействия разнородных макромолекул.

В процессе химического взаимодействия в растворе двух разнородных полимеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы вдоль цепи, первичной реакцией является межмолекулярное взаимодействие разнородных макромолекулярных клубков, приводящее к образованию между ними небольшого количества ($\sim 1\%$ [1]) химических связей в зоне контакта (рис. 1). Образующийся при этом парный полимер (фракция А) содержит $\sim 99\%$ функциональных групп каждого вида, не затронутых первичной реакцией, благодаря чему он может вступать во вторичные взаимодействия.

Последующее развитие процесса, определяющее топологическую структуру и свойства полимеров, зависит от условий реакции. В жестких условиях (концентрированный раствор или расплав, повышенная температура) развивается межмолекулярное химическое взаимодействие функцио-

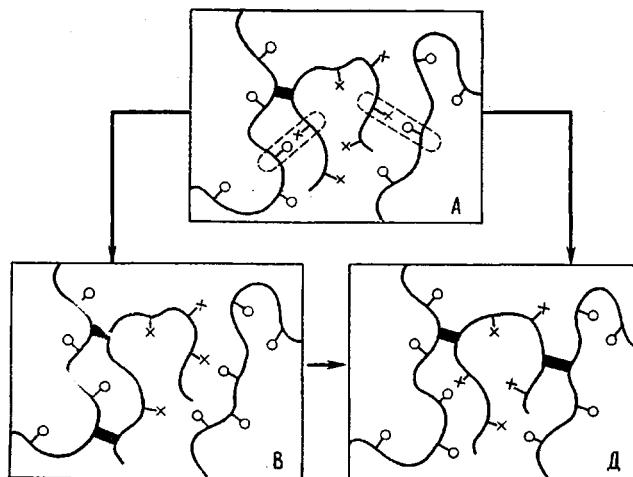


Рис. 1. Схематическое изображение конкурирующих реакций парной макромолекулы. А – парная макромолекула, образовавшаяся в результате химического взаимодействия двух исходных макромолекул; В – внутримолекулярная реакция парной макромолекулы; Д – межмакромолекулярная реакция макромолекул

нальных групп с участием многих макромолекулярных клубков (рис. 1). При этом рост степени конверсии вызывает увеличение ММ полимера и быстрое сшивание макромолекулярных цепей [2].

В мягких условиях (разбавленный раствор, пониженная температура) вторичное взаимодействие функциональных групп может происходить в пределах одной пары (или небольшого числа) макромолекулярных клубков, т. е. как внутримолекулярная реакция между уже связанными макромолекулами (рис. 1, в). В этом случае рост степени конверсии функциональных групп не должен приводить к изменению состава и ММ полимеров.

Если при сшивании полимеров низкомолекулярным сшивателем внутримолекулярная реакция способствует образованию макроциклов, создающих дефекты в структуре сшитого полимера [2], то при синтезе парных полимеров внутримолекулярная реакция приводит к получению на конечных стадиях процесса нерастворимых полимеров более упорядоченной структуры [3].

Механизм этой реакции был предложен в работе [4] на примере взаимодействия поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) с ПС в присутствии AlCl_3 на основании кинетических данных и изучения свойств полимеров. В этой же работе были найдены условия, позволяющие проводить реакцию либо в режиме сшивания, либо преимущественно в режиме парных взаимодействий. Характеристики ММ и свойства фракции В парных полимеров различного состава изучены в работе [5].

Цель настоящей работы – дальнейшее обоснование механизма реакции образования парных полимеров, так как прямым доказательством его может служить только изучение метаморфозы ММ парных полимеров с глубиной реакции. Другая задача заключалась в выяснении синтетических возможностей, которые открываются при использовании вторичных реакций парных полимеров при их химическом взаимодействии со «своим» или «посторонним» реакционноспособным полимером. С этой целью в данной работе изучали вторичные превращения готового парного полимера А, полученного на основе ПТХБ и ПС (50 : 50 мол. %), а также его взаимо-

Характеристика исходных полимеров и парных полимеров, выделенных на различных стадиях реакции

| Образец, № | Время, ч | Стадия реакции | Выделенный полимер | θ, % | E_a , кДж/моль | Выход* полимера, % | Растворимость | Cl, % | $(\bar{M}_w \pm 10\%) \cdot 10^{-3}$ | $[\eta]_{25^\circ}$ (бензол, дл/г) | $A_2 \cdot 10^4$ |
|-------------------|----------|----------------|--------------------|------|------------------|--------------------|--|-------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------|
| Исходные полимеры | — | — | ПТХБ | — | — | — | Ароматические и хлорированные углеводороды | 66,59 | 400 | 1,10 | 1,3 |
| | — | — | ПС | — | — | — | | — | 300 | 1,20 | 6,3 |
| | — | — | ПМС | — | — | — | | — | 410 | 1,30 | — |
| 1 | 1,0 | I | Фракция А | 1 | 96,6 | 100 | То же | 41,52 | 700 | 0,84 | 3,5 |
| 2 | 4,0 | II | Фракция В | 10 | 37,4 | 98 | То же, кроме CCl_4 | 40,97 | 870 | 1,20 | 3,0 |
| 3 | 5,8 | III | Фракция С | 11 | 150,0 | 96 | Только НБ, ТХЭ, ХЛ, Б ** | 39,37 | 1600 | 1,42 | 3,3 |
| 4 | 1,0 | II | А + ПТХБ | — | — | 126 | Ароматические и хлорированные углеводороды | 43,61 | — | 1,25 | — |
| 5 | 1,0 | II | А + ПС | — | — | 130 | | 32,36 | 2100 | 1,30 | 2,5 |
| 6 | 1,0 | II | А + ПМС | — | — | 137 | | 28,38 | 1800 | 1,24 | 1,7 |

* Дан в расчете на взятый в реакцию парный полимер А (образец 1).

** НБ — нитробензол, ТХЭ — тетрахлорэтан, ХЛ — хлороформ, Б — бензол.

действие с дополнительно введенными реакционноспособными полимерами (ПТХБ, ПС, поли- α -метилстиролом). Все реакции между полимерами осуществляли по механизму реакции Фриделя – Крафтса в условиях, которые должны обеспечить протекание реакции преимущественно через парные взаимодействия.

Для реакции использовали очищенные переосаждением ПТХБ с $M=4 \cdot 10^5$, ПС с $M=3 \cdot 10^5$ и поли- α -метилстирол (ПМС) с $M=4,1 \cdot 10^5$. Характеристика исходных полимеров дана в таблице.

Первичную реакцию между ПТХБ и ПС проводили в нитробензоле в токе инертного газа при 10° в течение 1 ч. Соотношение полимеров ПТХБ : ПС = 1 : 1, концентрация полимеров в растворе $c_0=2$ г/дл; концентрация катализатора AlCl_3 0,3 моля/одновомоль ПТХБ.

Парный полимер А осаждали метанолом, экстрагировали серным эфиром (выделиено 13% непрореагированного ПС); переосаждали из хлороформа в метанол, сушили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре. Выход полимера А составил 96% от суммы взятых в реакцию полимеров; полимер растворим в ароматических и хлорированных углеводородах (в том числе в CCl_4); его характеристика дана в таблице (образец 1).

При изучении вторичных превращений парного полимера А (образцы 2, 3) его вновь растворяли в нитробензоле ($c_0=2$ г/дл) и вводили AlCl_3 (0,3 моля). Вторичную реакцию проводили в тех же условиях; парные полимеры В и С выделяли через 4 и 5, 8 ч соответственно.

При изучении реакций парного полимера А с посторонними полимерами (образцы 4–6) к парному полимеру А, растворенному в нитробензоле, добавляли ПС, ПТХБ или ПМС (50 мол. %). Реакцию проводили 1 ч в тех же условиях. Выход продуктов реакции рассчитывали на взятый в реакцию парный полимер А.

Глубину реакции θ и энергию активации E на различных стадиях реакции определяли из кинетических данных работы [1].

Состав парных полимеров определяли по содержанию хлора (в исходной смеси ПТХБ с ПС эквимольного состава содержится 40,69% Cl).

\bar{M}_w определяли методом светорассеяния по стандартной методике [5] с учетом особенностей исследованной системы.

На кинетической кривой, описывающей изменение количества химических связей X в процессе взаимодействия ПТХБ с ПС, имеются три участка с различным наклоном (рис. 2). Парные полимеры А, В и С выделяли в моменты изменения наклона кинетической кривой, соответствующие переходу от одной стадии реакции к другой.

Из таблицы видно, что при первичном взаимодействии ПТХБ с ПС, когда глубина реакции θ составляла $\sim 1\%$, был получен полностью растворимый парный полимер А; его \bar{M}_w в пределах ошибки опыта соответствует сумме \bar{M}_w одной пары исходных макромолекул (образец 1). Это показывает, что в выбранных условиях реакции первичное взаимодействие полимеров происходит в пределах одной пары макромолекулярных клубков (полидисперсность исходных полимеров не влияет на величину \bar{M}_w парных полимеров [3], так как проведенный в работе [3] детальный анализ показал, что какие бы комбинации \bar{M}_w исходных полимеров ни использовали при синтезе парных полимеров, \bar{M}_w продукта реакции всегда приблизительно равна сумме \bar{M}_w исходных высокомолекулярных реагентов).

На второй стадии реакции (рис. 2), когда θ достигает $\sim 10\%$, был выделен парный полимер В, состав и \bar{M}_w которого практически не изменились по сравнению с полимером А (образец 2). При условии резко возросшей конверсии функциональных групп это однозначно указывает на преобладание внутримолекулярной реакции (незначительное увеличение \bar{M}_w может быть связано с некоторым вкладом межмолекулярных химических взаимодействий).

Преимущественное развитие внутримолекулярной реакции на этой стадии обусловлено более низкой E данного процесса по сравнению с межмолекулярными взаимодействиями исходных и парных макромолекул (таблица).

На третьей стадии реакции был выделен парный полимер С (рис. 2), \bar{M}_w которого соответствует агрегату из двух-трех парных макромолекул (образец 3). Учитывая, что θ на этой стадии реакции изменяется очень

мало ($\sim 1\%$), можно утверждать, что вновь развивается межмолекулярная реакция, которая происходит теперь между парными макромолекулами.

Из таблицы видно, что по мере углубления реакции ограничивается растворимость парных полимеров. Полимер С еще сохраняет растворимость в некоторых растворителях, но его образование непосредственно предшествует потере растворимости.

Следует обратить внимание на то, что значительный рост \bar{M}_w при образовании парного полимера А из исходных компонентов (образец 1), а также при образовании парного полимера С из парного полимера В (образец 3) не сопровождается адекватным увеличением характеристической вязкости $[\eta]$. Поскольку второй вириальный коэффициент A_2 практически одинаков для всех парных полимеров (фракции А, В, С), т. е. взаимодействие полимера с растворителем не меняется с глубиной реакции, слабый рост (или даже уменьшение) $[\eta]$ с увеличением \bar{M}_w свидетельствует о компактизации макромолекулярных клубков.

Компактизация клубков исходных полимеров происходит еще до начала реакции (т. е. до введения катализатора к смеси полимеров): $[\eta]$ исходного ПТХБ, измеренная в нитробензоле, выше, чем в том случае, когда растворителем служил 1,5%-ный раствор ПС в нитробензоле (0,21 и 0,17 дL/g соответственно).

В процессе внутримолекулярного превращения парного полимера А в В, когда \bar{M}_w остается практически постоянной, $[\eta]$ парного полимера увеличивается (образец 2). Возможно, по мере увеличения глубины взаимопроникновения макромолекулярных клубков их непрореагировавшие части отталкиваются друг от друга вследствие плохой совместимости, и макромолекулярные образования могут приобретать более анизометричную форму.

Описанный выше механизм образования парных полимеров открывает большие синтетические возможности проведения химических реакций между разнородными полимерами в растворе: подбирая условия реакции, процесс можно направить в сторону преимущественно парных взаимодействий разнородных макромолекул. При этом парные полимеры сохраняют растворимость до тех пор, пока не начнутся их вторичные взаимодействия. Из растворов парные полимеры образуют однородные пленки, не носящие следов фазового расслоения (в отличие от механических смесей этих полимеров того же состава), отличающиеся повышенной механической прочностью и сохраняющие свойства исходных компонентов [3, 7]. Механическая прочность пленок обусловлена образованием химических связей между макромолекулами.

Вторичных реакций, а следовательно, и гелеобразования в процессе взаимодействия ПТХБ с ПС можно избежать (или значительно замедлить), если проводить реакцию в токе хлористого водорода или в присутствии постороннего нереакционноспособного полимера, например полиарилата Ф-2 на основе фенолфталеина и терефталевой кислоты.

Полиарилат Ф-2 не вступает в реакцию с ПТХБ, однако в его присутствии (не менее 0,35 моля/осново-моль ПТХБ), а также в присутствии HCl гелеобразование не наблюдается. По окончании реакции полиарилат полностью удаляется из реакционной среды экстракцией парного полимера бензолом, в котором полиарилат не растворяется. Введение полиарилата

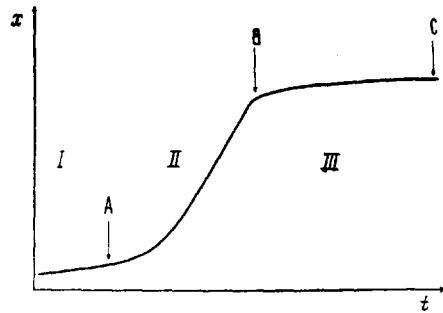


Рис. 2. Схематическое изображение кинетической кривой, описывающей взаимодействие двух разнородных полимеров в оптимальных условиях. Стрелками указаны моменты отбора проб для исследования парных полимеров на разных стадиях реакции

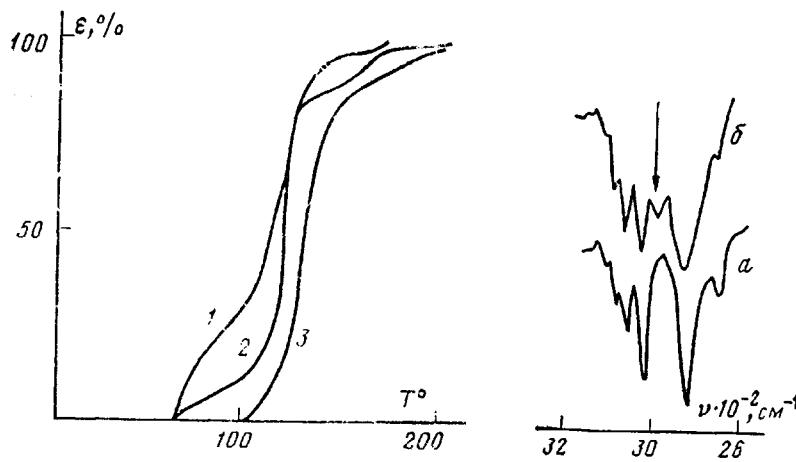


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Термомеханические кривые функции В парного полимера. Реакцию между ПТХБ и ПС проводили без добавок (1), в присутствии HCl (2) и в присутствии полиарилата Ф-2 (3)

Рис. 4. ИК-спектры парного полимера ПТХБ : ПС (а) и тройного полимера ПС : ПТХБ : ПМС (δ)

подавляет также побочную реакцию дегидрохлорирования ПТХБ, развивающуюся на глубоких стадиях реакции и приводящую к появлению оранжевой окраски продуктов реакции [6]: в присутствии полиарилата образуется растворимый парный полимер белого цвета, имеющий более высокую T_c (рис. 3). Повышение T_c подтверждает подавление вторичных реакций парного полимера, так как в работе [7] было показано, что с увеличением глубины реакции имеется тенденция к снижению T_c парных полимеров.

Рассмотрим далее превращения парного полимера А при введении к нему полимеров, способных участвовать в реакции Фриделя – Крафтса. В качестве таких полимеров использовали оба исходных полимера (ПТХБ и ПС), а также посторонний реакционноспособный полимер ПМС.

Из таблицы видно, что в этом случае наблюдается привес относительно взятого в реакцию парного полимера А, изменение состава и увеличение ММ продуктов реакции (образцы 4–6).

В опыте с ПС (образец 5) количественно выделяли не вступивший в реакцию ПС и нашли, что ~60% взятого ПС не возвращается из реакции, т. е. присоединяется к парному полимеру А.

В отличие от инертных добавок начало гелеобразования в системе практически не изменяется при введении к парному полимеру А реакционноспособных полимеров (ПС, ПТХБ, ПМС).

Описанная выше модификация парного полимера А, основанная на его способности вступать во вторичные взаимодействия с «посторонним» реакционноспособным полимером, открывает перспективу синтеза тройных полимеров. Например, образец 6 является тройным полимером ПС : ПТХБ : ПМС, в котором макромолекула ПТХБ представляет собой полимер-связку между макромолекулами ПС и ПМС. В ИК-спектре тройного полимера появляется полоса поглощения 2986 cm^{-1} , относящаяся к ПМС [8] и отсутствующая в ИК-спектре парного полимера ПТХБ : ПС (рис. 4).

Другим примером является синтез тройных полимеров на основе парного полимера и полиэтиленимина (ПЭИ). Известно, что ПТХБ вступает в реакцию с ПЭИ путем межцепного взаимодействия аллильного хлора с группой NH [9]. Точно так же в эту реакцию вступают парные полимеры ПТХБ : ПС с образованием тройного полимера ПС : ПТХБ : ПЭИ, в котором макромолекула ПТХБ выступает в роли связки между двумя нереак-

ционноспособными полимерами — гидрофобным ПС и гидрофильным ПЭИ.

Таким образом, используя способность парных полимеров вступать во вторичные взаимодействия, можно регулировать их растворимость, а также количественный и качественный состав. Наличие химических связей между двумя исходными полимерами, а также непрореагировавших функциональных групп каждого из них открывает широкие возможности для дальнейшей модификации парных полимеров и получения на их основе растворимых или спиртных полимерных материалов с заданными свойствами. Такой подход к синтезу гибридных полимеров может быть особенно полезен в том случае, если звенья полимеров не могут быть объединены в одной макромолекуле другим путем (на стадии их получения).

Авторы благодарят С. И. Кленина за участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Бирштейн Т. М., Каеве Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 111.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979.
3. Аскадский А. А., Воинцева И. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2654.
4. 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.
5. Воинцева И. И., Супрун А. П., Евстифеева И. И., Барановская И. А., Дьяконова Н. В., Аскадский А. А., Казанцева В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 251.
6. Коршак В. В., Воинцева И. И., Супрун А. П., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 140.
7. 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.
8. Покровский Е. И. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 5. С. 738.
9. Воинцева И. И., Лебедева Т. Л., Евстифеева И. И., Аскадский А. А., Супрун А. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 416.

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

Поступила в редакцию
27.02.89

УДК 541.64 : 539.2

Ф. М. Алиев, Л. В. Замойская, В. Н. Згонник,
К. С. Поживилко, В. П. Шибаев

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИВИНИЛСТЕАРАТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ

Методами малоуглового и широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследована структура поливинилстеарата, синтезированного непосредственно в микро- и макропористых силикатных матрицах со средним размером пор 60 и 1000 Å и их объемной долей 0,26 и 0,38. Показана невозможность возникновения упорядоченной структуры, период которой сравним с размером объема кристаллизации. В макропорах обнаружено возникновение вблизи стенки поры упорядоченного слоя толщиной 180 Å, обусловленного ориентацией внутренней поверхностью пор боковых радикалов, представляющих собой длинные алифатические цепочки поливинилстеарата.

В последнее время интенсивно изучаются процессы полимеризации на поверхности твердых тел [1]. Это связано с тем, что результаты таких исследований не только используются для решения ряда практических задач, таких как модификация поверхности, получение композиционных