

## ПАРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НЕЭКВИМОЛЬНОГО СОСТАВА И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

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

Парные полимеры образуются при необратимом химическом взаимодействии в растворе двух разнородных полимеров, содержащих в каждом повторяющееся звене реакционноспособные функциональные группы, часть из которых вступает в химическое взаимодействие.

В работах [1, 2] был изучен процесс образования парных полимеров поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1;3 (ПТХБ) с ПС при их эквимольном соотношении в исходной смеси, однако молекулярные характеристики таких полимеров были изучены недостаточно. В работе [3] для эквимольного соотношения ПТХБ : ПС были найдены такие условия реакции, при которых осуществляются преимущественно парные взаимодействия разнородных макромолекул и образуются растворимые парные полимеры со степенью связности макромолекул  $\sim 10\%$  (фракция В). Эти условия следующие: пониженная температура ( $10\text{--}20^\circ$ ) и концентрация полимеров в растворе  $c_0$ , соответствующая порогу перекрывания макромолекулярных клубков ( $[\eta] c_0 = 0,5\text{--}2,0$ ).

Данное исследование проводили в этих же условиях, но при различном соотношении компонентов в исходной смеси. Кроме того, изучали молекулярные и другие характеристики парных полимеров различного состава.

Использовали эмульсионный ПТХБ с  $M=4 \cdot 10^5$  (содержание хлора 66,59% (вычислено 67,57%)) и блочный ПС с  $M=3 \cdot 10^5$ ; элементный анализ соответствовал вычисленному. Оба полимера очищали переосаждением из бензола в метанол; использовали нефракционированные образцы.

Реакцию между полимерами проводили в нитробензоле при концентрации смеси полимеров  $c_0=2$  г/дл ( $[\eta] c_0=1,5$ ), концентрации катализатора  $AlCl_3=0,3$  основомоль/моль ПТХБ в инертной атмосфере без перемешивания при  $5\text{--}20^\circ$ . Кинетику изучали при  $20^\circ$  рефрактометрическим методом, описанным в работе [4]. Константы скорости реакции на отдельных стадиях ( $k_1, k_2, k_3$ ) рассчитывали по уравнению реакции второго порядка при условии неэквимольного соотношения реагирующих компонентов

$$kt = \ln \frac{[A_1]([A_2] - [X])}{([A_2] - [A_1])[A_2]([A_1] - [X])},$$

где  $[A_1]$  и  $[A_2]$  – исходные концентрации полимеров, моль/л;  $[X]$  – концентрация химически связанных звеньев, моль/л.

Глубину реакции  $\theta$  определяли как отношение концентрации химически связанных звеньев  $[X]$  к исходной концентрации полимера, взятого в недостатке (т. е. к максимально возможному числу связей).

Для исследования молекулярных и оптических характеристик парных полимеров реакцию проводили при  $5^\circ$  в колбе до появления фракции В, нерастворимой в  $CCl_4$  (отбор проб из реакционной среды). Реакционную массу разбавляли хлороформом, полимер осаждали подкисленным и увлажненным метанолом, экстрагировали серным эфирем в аппарате Сокслета до полного удаления непрореагировавшего ПС, затем переосаждали из хлороформа в метанол и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Светорассеяние растворов измеряли на фотогениодиффузометре «Fosicu» в бензоле при  $\lambda=546$  нм и  $21^\circ$  по стандартной методике [5]. Результаты обрабатывали по методу Дебая (по значениям асимметрии).

Пленки парных полимеров толщиной  $100\pm 5$  мкм на целлофановой подложке получали из растворов в хлороформе. Их деформационно-прочностные свойства испытывали в условиях одноосного растяжения со скоростью  $6,5 \cdot 10^{-5}$  м/с при комнатной температуре на динамометре типа Поляни; рабочий участок пленок составлял 10 мм.

Скорость гелеобразования в процессе синтеза, а также свойства пленок (плотность  $\rho$ , температуру стеклования  $T_c$ ) определяли, как в работе [3].

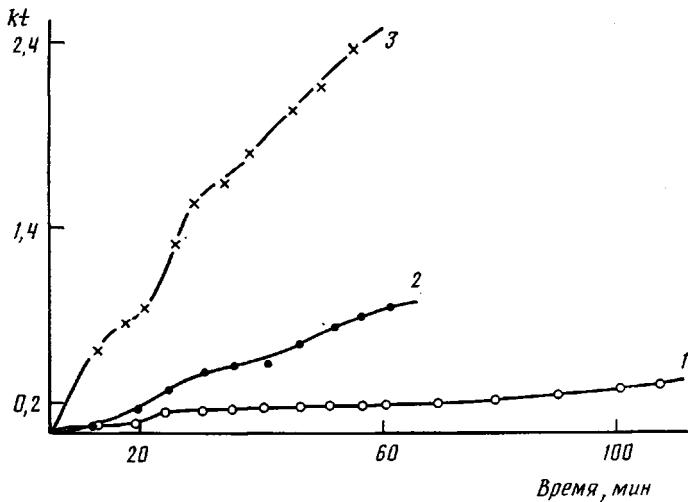


Рис. 1

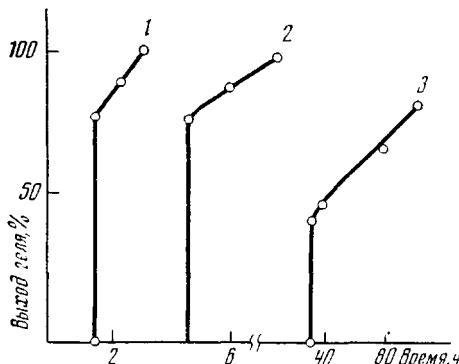


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия ПТХБ с ПС при соотношениях ПТХБ : ПС в исходной смеси 25 : 75 (1), 80 : 20 (2) и 90 : 10 мол. % (3)

Рис. 2. Кривые гелеобразования при соотношении ПТХБ : ПС 75 : 25 (1), 50 : 50 (2) и 25 : 75 мол. % (3)

Коэффициент упаковки парных полимеров рассчитывали по формуле

$$k = \frac{\rho \left[ \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{\text{ПТХБ}} \alpha + y \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{\text{ПС}} (1-\alpha) - \theta \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{\text{HCl}} \right] \cdot 0,6023}{M_{\text{ПТХБ}} \alpha + y M_{\text{ПС}} (1-\alpha) - \theta \cdot M_{\text{HCl}}},$$

где  $\rho$  — плотность,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $\alpha$  — мольная доля ПТХБ в исходной смеси;  $1-\alpha$  — то же для ПС;  $y$  — доля прореагированного ПС;  $\theta$  — глубина реакции в долях;  $M_{\text{ПТХБ}}$ ,  $M_{\text{ПС}}$  и  $M_{\text{HCl}}$  — молекулярные массы звеньев ПТХБ, ПС и HCl;  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{\text{ПТХБ}}$ ,  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{\text{ПС}}$ ,  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{\text{HCl}}$  — ван-дер-ваальсовы объемы звеньев ПТХБ, ПС и HCl.

На кинетических кривых, полученных при различном соотношении реагирующих полимеров (рис. 1), можно выделить три участка с различным наклоном, соответствующим трем стадиям реакции, описанным в работе [1] для эквимольного соотношения ПТХБ и ПС. Следовательно, в выбранных условиях при всех соотношениях реагирующих полимеров реакция происходит по одинаковому механизму — через парные взаимодействия разнородных макромолекул.

Таблица 1

Константы скорости ( $k \cdot 10^2$  л/моль·с) и глубина реакции при различном соотношении ПТХБ и ПС в реакционной смеси

ПТХБ : ПС, мол. %	$\theta_{\text{макс.}} \%$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	ПТХБ : ПС, мол. %	$\theta_{\text{макс.}} \%$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
25 : 75	8,4	0,16	0,78	0,11	80 : 20	10,0	0,41	0,98	0,60
50 : 50 [1]	9,6	0,50	1,10	0,50	90 : 10	30,0	3,90	8,00	3,70

Таблица 2

## Выход и состав парных полимеров

ПТХБ : ПС, мол. % (исходная смесь)	Продолжительность реакции, ч	Выход парного полимера, %	Выход, ПС, %	Содержание Cl в полимере, %	ПТХБ : ПС, мол. % (в парном полимере)	
					по Cl, %	по $dn/dc$
25 : 75	24	87	14	22,19	24 : 76	36 : 64
50 : 50	4	76	16	41,15	51 : 49	47 : 53
75 : 25	2	97	14	55,45	75 : 25	70 : 30

Таблица 3

## Молекулярные и оптические характеристики парных полимеров ПТХБ с ПС различного состава

Образец, %	ПТХБ : ПС, мол. %	$M_w \cdot 10^{-3}$ ( $\pm 10\%$ )	$A_2 \cdot 10^4$	Z	$\frac{dn}{dc}$	$[\eta]$ (бензол, 25°), дл/г	$K_X$	$(\bar{R}^2)^{1/2} [\eta] \pm 10\%$	$(\bar{R}^2)^{1/2} \pm 10\%$ (по методу Дебая)
1	0 : 100	300	6,3	1,16	0,104	1,2	0,20	210	250
2	25 : 75	750	5,0	1,16	0,083	1,18	0,34	285	250
3	50 : 50	870	3,0	1,30	0,075	0,90	0,66	275	300 *
4	75 : 25	400	1,9	1,14	0,068	0,76	0,22	200	200
5	100 : 0	400	1,3	1,16	0,058	1,10	0,35	225	250

\* Из диаграммы Зимма получено значение  $(\bar{R}^2)^{1/2} = 400$ .

Из табл. 1 видно, что соотношение скоростей на отдельных стадиях реакции сохраняется постоянным ( $k_1 < k_2 > k_3$ ), однако сами скорости резко возрастают с увеличением доли ПТХБ в исходной смеси. Максимальная глубина реакции  $\theta_{\text{макс.}}$  увеличивается с 8,4 до 30%; одновременно ускоряется желатинизация реакционной массы (рис. 2) и усиливаются процессы дегидрохлорирования, о чем свидетельствует увеличение интенсивности окраски реакционной среды и выделенных полимеров от бесцветной до оранжевой.

Найденные закономерности обусловлены механизмом реакции Фриделя – Крафтса: катализатор ( $\text{AlCl}_3$ ) в первую очередь взаимодействует с ПТХБ [2]. Естественно, что при его избытке ускоряются как основной, так и побочный процессы.

При недостатке ПТХБ, когда его макромолекулы блокированы инертным по отношению к катализатору ПС, все процессы замедляются, причем дегидрохлорирование, по-видимому, вовсе не происходит, так как реакционная среда и выделенный из нее полимер не окрашены.

Для изучения молекулярных и оптических характеристик были синтезированы парные полимеры (фракция В) при мольном соотношении

Таблица 4

## Некоторые свойства парных полимеров

ПТХБ : ПС мол. %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$E \cdot 10^3$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c^\circ$	$k$
0 : 100	20,5	2	1,84	1,062	80	0,674
10 : 90	32,0	2,5	1,90	1,155	112	—
25 : 75	33,0	2	2,40	1,206	107	0,672
50 : 50	39,0	5	2,70	1,322	68	0,665
75 : 25	25,0	5	1,50	1,408	54	0,674
90 : 10	10,5	640	0,70	1,580	55	0,673
100 : 0	8,0	700	0,90	1,570	55	0,673

ПТХБ и ПС от 1 : 3 до 3 : 1, выход и свойства которых приведены в табл. 2 и 3. При экстракции серным эфиrom из всех образцов было выделено ~15% непрореагировавшего ПС (табл. 2), т. е. ~85% взятого в реакцию ПС вступает во взаимодействие с ПТХБ. Состав парных полимеров, рассчитанный по содержанию хлора и по инкременту показателя преломления  $dn/dc$ , близок к составу исходной смеси полимеров.

Из табл. 3 видно, что определенная по данным светорассеяния величина  $\bar{M}_w$  парных полимеров эквимольного состава или с избытком ПС (образцы 2 и 3) в пределах точности эксперимента и с учетом полидисперсности близка к сумме  $\bar{M}_w$  исходных полимеров (образцы 1 и 5). Следовательно, макромолекулы парных полимеров представляют собой продукты химического взаимодействия преимущественно двух разнородных макромолекул.

При избытке ПТХБ, по-видимому, происходит частичная деструкция его макромолекул, и образуется продукт взаимодействия ПС с осколками макромолекул ПТХБ (образец 4).

Такой же результат был получен в работе [6] расчетным путем, где было показано, что при взаимодействии макромолекулярных реагентов независимо от размера цепей  $\bar{M}_w$  продуктов приблизительно равна сумме  $\bar{M}_w$  цепей, вступивших в химическое взаимодействие. Для парного полимера эквимольного состава (образец 3) из диаграммы Зимма получено более высокое значение величины среднеквадратичного радиуса инерции  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , что указывает на наличие в этом полимере небольшого числа частиц более крупного размера. Скорее всего это связано с началом развития вторичных взаимодействий парных макромолекул за счет функциональных групп, не участвующих в первичной реакции (содержание таких групп в парном полимере фракции В составляет ~90% [1]).

Сопоставление величины  $\bar{M}_w$  парных полимеров с их гидродинамическими и оптическими характеристиками  $[\eta]$ ,  $K_X$ ,  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  (табл. 3) указывает на более компактную форму их макромолекулярных клубков по сравнению с исходными полимерами. При этом наиболее компактную форму имеют макромолекулы эквимольного состава.

Как видно из табл. 3, второй вириальный коэффициент  $A_2$  монотонно убывает при переходе от чистого ПС к чистому ПТХБ, т. е. качество растворителя (бензол) изменяется симбатно изменению состава парного полимера.

Парные полимеры различного состава образуют прозрачные однородные пленки из растворов в отличие от механических смесей ПТХБ с ПС, которые образуют неоднородные, мутные пленки с явными признаками расслоения компонентов. Свойства пленок приведены в табл. 4. Как видно из таблицы, плотность парных полимеров ПТХБ с ПС изменяется симбатно их составу, а коэффициент упаковки остается постоянным. Такая же зависимость была установлена нами и для статистических сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 со стиролом [7]. Температура стеклования  $T_c$

парных полимеров увеличивается с увеличением в них доли ПС; при содержании ПС более 50 мол. %  $T_c$  становится выше, чем у чистого ПС (эффект, аналогичный лестничным полимерам).

Механическая прочность  $\sigma_p$  и упругость  $E$  пленок парных полимеров выше, чем у обоих исходных полимеров, причем значения  $\sigma_p$  и  $E$  достигают максимума при эквимольном соотношении реагирующих полимеров. Относительная деформируемость  $\epsilon$  пленок парных полимеров очень мала и соизмерима с  $\epsilon$  чистого ПТХБ только при большом избытке последнего.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Бирштейн Т. М., Канеев Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 111.
2. Коршак В. В., Воинцева И. И., Супрун А. П., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. 1987. Т. 29. № 1. С. 140.
3. 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.
4. Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Казанцева В. В., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2447.
5. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986. 288 с.
6. Аскадский А. А., Воинцева И. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2688.
7. 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. С. 633.

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

Поступила в редакцию  
31.III.1988

УДК 541.64 : 542.954

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ В ОТСУТСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

[Коршак В. В.], Берестнева Г. Л., Никитин Н. В., Никольский К. В.,  
Петровский П. В., Дулепко В. И., Николюкин Ю. А.,  
Дубовик И. И., Зиновьев С. Н.

Ранее при исследовании ММ и ММР полифенилхиноксалинов (ПФХ), полученных термической полициклоконденсацией 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола с 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксидом в отсутствие растворителя, было показано, что использование этого метода синтеза приводит к образованию полимеров с высокой полидисперсностью  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  [1]. Поскольку наблюдаемое в работе [1] расширение ММР характерно для хаотически разветвленных макромолекул [2], представлялось актуальным исследовать строение полученных ПФХ.

Формирование макромолекул ПФХ разветвленного строения можно связать с наличием в их цепях фрагментов, присущих промежуточному — невыделяемому продукту взаимодействия бис-(*o*-диаминов) с бис-( $\alpha$ -дикетонами)