

узлов приближается к энергии химической связи. Помимо этого следует иметь в виду такой фактор, как «замораживание» физических узлов, образованных акриловой кислотой, расположенных в зоне действия химического узла. При этом узлы большего объема будут в большей степени подвержены этому явлению.

В табл. 3 приведены данные, характеризующие влияние дозы облучения на концентрацию узлов химической сетки и термодинамические параметры узлов физической сетки. Видно, что корреляция между дозой облучения и параметрами структуры сетки довольно слабая. Это подтверждается также и данными табл. 4, где приведены прочностные свойства образцов с различной концентрацией АК в сополимере и разной дозой облучения.

При всех температурах прочность слабо зависит от дозы облучения, однако имеет сильную зависимость от энергии узлов физической сетки. С увеличением энергии физических узлов, способных к обратимому разрушению в процессе деформации, прочность полимеров возрастает.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
2. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 628.
3. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Махонина Л. И., Королев Г. В., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 485.
4. Афанасьев Н. А., Березин М. П., Грачев М. П., Дракин Н. В., Дубовицкий Ф. И., Королев Г. В., Махонина Л. И., Смирнов Б. Р. А. с. 732285 СССР // Б. И. 1980. № 17. С. 95.
5. Афанасьев Н. А., Батурина А. А., Березин М. П., Грачев М. П., Дракин Н. В., Дубовицкий Ф. И., Копылов Е. П., Королев Г. В., Космодемьянский А. В., Крейцберг Г. Н., Махонина Л. И., Смирнов Б. Р., Цайлингольд В. Л., Коршунов М. А., Кузовлева Р. Г. А. с. 833995 СССР // Б. И. 1981. № 20. С. 108.

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
27.04.90

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. И. И. Воинцева, И. И. Евстифеева, Т. А. Ларина

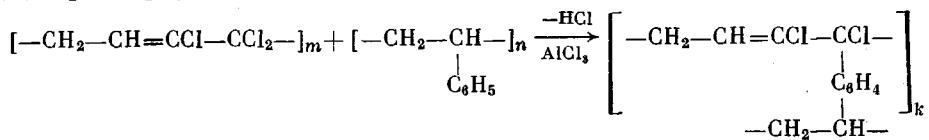
#### УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРИМЫХ ИНТЕРПОЛИМЕРОВ ПРИ СПИВАНИИ ДВУХ РАЗНОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

На примере интерполимерной реакции Фриделя — Крафтса между поли-1,1,2-трихлорбутадиеном и ПС показано, что для получения растворимых интерполимеров необходимо, чтобы объемная доля полимеров в растворе в ходе интерполимерной реакции не превышала порога перекрывания макромолекулярных клубков.

Ранее было показано, что необратимая интерполимерная реакция в растворе в зависимости от условий ее проведения может приводить к образованию либо сшитых, либо полностью растворимых гибридных полимеров, названных интерполимерами [1].

В качестве модельной реакции для изучения необратимой интерполимерной реакции была выбрана реакция Фриделя — Крафтса между поли-

1,1,2-трихлорбутадиеном (ПТХБ) и ПС, протекающая по схеме



В работах [2, 3] было установлено, что хотя эта пара полимеров несовместима в растворе при всех условиях, в которых проводится интерполимерная реакция, тем не менее химическое взаимодействие полимеров протекает; при этом предельная конверсия функциональных групп не превышает  $\sim 10\%$ . Особенностью интерполимерной реакции является ее протекание в несколько стадий, причем образовавшиеся на первой стадии растворимые полимеры могут вступать во вторичные реакции за счет взаимодействия непрореагировавших функциональных групп, что на глубоких стадиях реакции приводит к гелеобразованию [4].

В настоящей работе изучено влияние объемной доли полимеров в растворе на различных этапах интерполимерной реакции на скорость гелеобразования в системе.

Интерполимерную реакцию между ПТХБ с  $\bar{M}_w = 4 \cdot 10^5$  и ПС с  $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^5$  (50 : 50 мол. %) проводили в нитробензоле (плохой растворитель для обоих полимеров) при  $10^\circ$  по методике [4].

Средневесовую ММ исходных полимеров и продуктов реакции  $\bar{M}_w$  определяли методом углового рассеяния света на фотогониодиффузометре «Fica». При этом учитывали, что интерполимеры являются сополимерами и могут иметь композиционную неоднородность. Для таких систем необходимо измерять кажущуюся  $\bar{M}_w$  в нескольких растворителях, на основании чего находить истинную ММ. Однако известно, что в том случае, когда величина  $\frac{dn/dc_A - dn/dc_B}{dn/dc_{AB}}$  ( $dn/dc_A$  и  $dn/dc_B$  — инкременты показателя преломления гомополимеров,  $dn/dc_{AB}$  — сополимера) меньше единицы, ошибка при определении  $\bar{M}_w$  в одном растворителе не превышает  $\sim 10\%$ , т. е. находится в пределах общей погрешности метода. В нашем случае  $\frac{dn/dc_A - dn/dc_B}{dn/dc_{AB}} = \frac{0,104 - 0,058}{0,075} = 0,5$ . Для проверки  $\bar{M}_w$  одного из образцов измеряли в двух растворителях: бензole ( $dn/dc_{AB} = 0,075$ ) и хлороформе ( $dn/dc_{AB} = 0,13$ ). Полученные значения  $\bar{M}_w$  ( $476 \cdot 10^3$  и  $488 \cdot 10^3$ ) различались в пределах погрешности эксперимента. Поэтому  $\bar{M}_w$  для остальных интерполимеров измеряли в одном растворителе (хлороформе).

Как известно, объемная доля полимеров в растворе характеризуется параметром  $[\eta]c_0$  ( $c_0$  — концентрация полимера), поскольку характеристическая вязкость  $[\eta]$  представляет собой меру гидродинамического объема полимерного клубка [5]. Варьируя величину этого параметра, можно изменять степень заполнения раствора макромолекулярными клубками.

В ряде работ [6—9] показано, что переход от разбавленного к полуразбавленному раствору определяется эффективным объемом макромолекулярных клубков. Очевидно, что увеличение объемной доли макромолекул в исходном растворе может быть достигнуто либо путем повышения  $c_0$ , либо путем увеличения  $[\eta]$ .

Чтобы исследовать этот процесс и найти условия образования полностью растворимых интерполимеров, изучили изменение  $\bar{M}_w$  и  $[\eta]$  интерполимеров при проведении реакции между ПТХБ и ПС в нитробензоле при различной исходной концентрации полимеров в растворе (таблица). Видно, что при концентрации  $c_0 = 0,4$  г/дл ( $[\eta]c_0 < 1$ ), гелеобразование в системе не происходит.  $\bar{M}_w$  интерполимера слабо растет с течением времени и через 1 сут становится примерно равной сумме  $\bar{M}_w$

**Изменение  $\bar{M}_w$  и объемной доли полимеров в растворе при различной исходной концентрации полимеров в растворе  
( $\bar{M}_w$  птхв =  $400 \cdot 10^3$ ;  $\bar{M}_w$  пс =  $300 \cdot 10^3$ )**

Опыт, №	$c_0$ , г/дл	$[\eta]c_0$ <sup>*</sup> исходная смесь	Время, ч	Начало гелеобразования, ч	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ (общая)	$[\eta]$ (нитробензол, 25°), дл/г	$[\eta]c_0$	$\gamma_2$ , %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$(R_0^{-2})^{1/2}$ , A	Полимер без микрогеля $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
1	0,4	0,25	1	Нет	488	0,68	0,27	0,27	48	513	368
2	0,4	0,25	24	»	834	0,68	0,27	0,40	15	814	296
3	1,6	1,00	1	»	1303 **	0,52	0,83	0,15	60	1200	288
4	1,6	1,00	72	»	—	0,54	0,86	—	—	—	—
5	2,0	1,25	1	»	591	0,64	1,28	0,86	41	683	236
6	2,0	1,25	6	6,1	936	0,60	1,20	13,40	5	684	312
7	4,0	2,50	0,25	Нет	450	0,62	2,48	Нет	—	—	—
8	4,0	2,50	1	1,1	1004	0,84	3,36	0,32	54	825	840

\* Для исходной смеси полимеров  $[\eta] = 0,62$  дл/г (нитробензол, 25°).

\*\* Измерено в вертикально поляризованном свете (в неполяризованном  $\gamma_2 \sim 0$ ).

исходных полимеров (опыты 1, 2). Увеличение  $\bar{M}_w$  при образовании интерполимера не сопровождается существенным увеличением  $[\eta]$  по сравнению с  $[\eta]$  исходной смеси полимеров; в результате объемная доля полимера в растворе остается  $<1$ , и интерполимер сохраняет растворимость.

Незначительный рост  $[\eta]$  при существенном увеличении  $\bar{M}_w$  связан с образованием в ходе реакции разветвленных макромолекул, вызывающим компактизацию макромолекулярных клубков в ходе реакции.

О наличии разветвлений свидетельствуют результаты, полученные из углового рассеяния света. Как видно из таблицы, во всех синтезированных образцах содержится большее или меньшее количество микрогелевых частиц. В нашем случае под термином «микрогель» будем понимать наиболее высокомолекулярные разветвленные макромолекулы, вызывающие искривление диаграмм Зимма и дающие при расчете молекулярных масс по методу Ланге — Гинье [10] отрезок на оси ординат графика  $R_0/k c - \sin^2\theta/2$ , который позволяет рассчитать размеры и количество микрогелевых частиц.

Из таблицы видно, что при концентрации полимера в растворе 1,6 г/дл, соответствующей порогу перекрывания макромолекулярных клубков (опыты 3, 4), гелеобразование в системе также не наблюдается (раствор хранили в течение 30 сут). Интерполимер, выделенный через 1 ч от начала реакции (опыт 3), имеет более высокую  $\bar{M}_w$ , чем в разбавленном растворе. Уменьшение его  $[\eta]$  по сравнению с полимером, полученным в опытах 1, 2, а также увеличение  $\bar{M}_w$  микрогеля указывают на то, что в этих условиях усилились процессы разветвления. Компактизация клубков за счет разветвления макромолекул привела к тому, что параметр  $[\eta]c_0$  в ходе реакции стал  $<1$ , т. е. система опустилась ниже порога перекрывания, поэтому гелеобразование в системе не наблюдается.

Далее (опыты 5—8) исходную концентрацию полимеров в растворе (2 и 4 г/дл) выбирали таким образом, чтобы  $[\eta]c_0 > 1$ . При этом через определенный промежуток времени наблюдали образование геля, причем тем скорее, чем выше  $[\eta]c_0$ .

Из таблицы видно, что при  $[\eta]c_0 = 1,25$  на начальных стадиях реакции  $\bar{M}_w$  интерполимера по-прежнему равна сумме  $\bar{M}_w$  исходных полимеров, однако в системе усиливаются процессы разветвления макромолекул, которые на глубоких стадиях, предшествующих гелеобразованию, приводят к увеличению количества микрогеля. При этом с глубиной реакции происходит значительное снижение  $\bar{M}_w$  макромолекул микрогеля,

что свидетельствует о наличии параллельных вторичных деструктивных процессов [1]. За счет усиливающейся разветвленности и деструкции  $[\eta]$  интерполимера уменьшается с глубиной реакции, однако по-прежнему  $[\eta]c_0 > 1$ , и в системе через  $\sim 6$  ч образуется гель.

При дальнейшем увеличении исходной концентрации полимеров в растворе, соответствующей  $[\eta]c_0 = 2,5$  г/дл, с глубиной реакции наблюдается заметное увеличение  $[\eta]$  интерполимера и соответственно растет объемная доля полимера в растворе. Это приводит к гелеобразованию в системе уже через 1 ч от начала реакции.

Анализируя таблицу, можно заметить, что  $\bar{M}_w$  интерполимеров за вычетом микрогеля практически неизменная при всех условиях  $(2-3) \cdot 10^6$ , причем доля микрогеля, как правило, не превышает  $\sim 1\%$ . Следовательно, основная масса интерполимера ( $\sim 99\%$ ) образуется при взаимодействии небольшого числа исходных макромолекул.

Таким образом, образование нерастворимого интерполимера происходит в том случае, когда его синтез проводится при концентрации полимеров в растворе выше порога перекрывания макромолекулярных клубков. Для сохранения продуктом реакции растворимости реакцию следует проводить при таких концентрациях, которые соответствуют  $[\eta]c_0 \leqslant 1$  на всем протяжении реакции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А., Воинцева И. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2654.
2. Воинцева И. И., Евстифеева И. И., Аскадская Е. А., Ларина Т. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 5. С. 1142.
3. 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.
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. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
6. Wells J. D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. № 5. P. 1233.
7. Pierri E., Dudos A. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. N 5. P. 347.
8. Jing Gicong, Chu Benjamin // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 362.
9. Semenov A. L. // J. phys. 1988. V. 49. № 8. P. 1353.
10. Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Перцов Н. В., Ронова И. А., Быльев В. А., Лебедев Е. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 406.
11. Воинцева И. И., Евстифеева И. И., Супрун А. П., Аскадский А. А., Барановская И. А., Дьяконова Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 787.

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

Поступила в редакцию  
03.05.90