

УДК 541.64:536.7

© 1991 г. И. И. Воинцева, Т. А. Ларина, И. И. Евстифеева

## ИНТЕРПОЛИМЕРНАЯ РЕАКЦИЯ С УЧАСТИЕМ ДВУХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

На примере взаимодействия поли-1,1,2-трихлорбутадиена с ПС в условиях реакции Фриделя – Крафтса показано, что в ходе интерполимерной реакции в хороших растворителях при исходной концентрации смеси полимеров, соответствующей однократному заполнению раствора макромолекулярными клубками, образуются полностью растворимые интерполимеры. В тех же условиях в плохих растворителях происходит сшивание и гелеобразование.

Механизм интерполимерной реакции Фриделя – Крафтса между функциональными группами поли-1,1,2-трихлорбутадиена (ПТХБ) и ПС (несовместимая пара полимеров [1]) в одном растворителе (нитробензоле) описан в работе [2]. Особенность этой реакции заключается в сочетании межмолекулярных взаимодействий функциональных групп разнородных макромолекулярных клубков и их внутримолекулярных взаимодействий (т. е. множественных химических взаимодействий двух разнородных макромолекулярных клубков). Межмолекулярные реакции ведут к разветвлению и сшиванию, тогда как внутримолекулярные увеличивают число химических связей между двумя разнородными макромолекулами и сопровождаются образованием полностью растворимых интерполимеров.

В работе [3] было показано, что образование геля в системе наступает в тот момент, когда объемная доля полимеров в растворе  $[\eta]_{cm}c_0$  ( $c_0$  – концентрация смеси полимеров;  $[\eta]_{cm}$  – характеристическая вязкость этой смеси в том растворителе, в котором проводится реакция) достигает порога перекрывания макромолекулярных клубков. Это дало критерий при выборе рабочих концентраций смеси ПТХБ с ПС в нитробензоле для получения полностью растворимых интерполимеров:  $[\eta]_{cm}c_0=1$ . Известно [4], что при более высокой концентрации происходит перекрывание макромолекулярных клубков, и растворы смеси двух несовместимых полимеров приобретают специфическую ячеистую структуру, содержащую отдельные микрообъемы каждого из полимеров. Промежутки между ними заполнены смесью разнородных сегментов и разрыхлены, так как интенсивность взаимодействия однородных сегментов больше, чем разнородных.

Очевидно, что степень заполнения раствора смеси полимеров макромолекулярными клубками помимо концентрации и ММ полимеров зависит от степени набухания макромолекулярных клубков, т. е. от термодинамического качества растворителя.

Относительно влияния природы растворителя на реакционную способность функциональных групп полимеров в литературе существуют две концепции, детально рассмотренные в обзоре [5]. Основной дискуссионный вопрос заключается в том, каким образом набухание макромолекулярных клубков в хороших растворителях влияет на реакционную способность функциональных групп полимеров: затрудняет вследствие эффекта исключительного объема, либо облегчает, обеспечивая взаимопроникновение разнородных макромолекул, необходимое для взаимодействия их функциональных групп.

В работе [6] на примере гомополимера (ПС) показано, что разрыхление клубков при набухании в термодинамически хорошем растворителе облегчает их взаимопроникновение. Однако при интерполимерной реакции с участием двух несовместимых полимеров следует учитывать еще и роль взаимодействия полимер — полимер: химическая реакция функциональных групп двух разнородных макромолекулярных клубков является движущей силой их взаимопроникновения; несовместимость полимеров ведет к их взаимному отталкиванию и наряду с образующимися химическими связями тормозит их взаимопроникновение.

В данной работе интерполимерную реакцию Фриделя — Крафтса между ПТХБ и ПС проводили в различных растворителях: нитробензоле (НБ), дихлорэтане (ДХЭ), хлороформе (ХЛ), тетрахлорэтане (ТХЭ), при постоянном значении  $c_0$ , несколько превышающем порог перекрывания макромолекулярных клубков. Такие условия были выбраны с тем, чтобы исследовать закономерности гелеобразования в разных растворителях.

Использовали ПТХБ с  $\bar{M}_w=6,25 \cdot 10^5$ ,  $[\eta]=1,10$  дL/g (бензол, 25°); найдено (вычислено) Cl, %: 67,07(67,57) и ПС с  $\bar{M}_w=3 \cdot 10^5$ ,  $[\eta]=1,2$  дL/g; элементный состав соответствует вычисленному.

Использованные растворители, очищенные по известным методикам, имели константы, хорошо согласующиеся с литературными данными. В выбранном ряду растворителей ТХЭ и ХЛ являются растворителями лучшего термодинамического качества, чем НБ и ДХЭ, поскольку в ТХЭ и ХЛ оба исходных полимера и их смесь имеют более высокие значения  $[\eta]$ , чем в НБ и ДХЭ.

Исходную смесь полимеров, взятых в соотношении ПТХБ : ПС = 50 : 50 мол. % (в расчете на мономерное звено), растворяли в каждом из выбранных растворителей ( $c_0=2$  г/л). Полученный раствор термостатировали при 20° в течение 1 ч и вводили раствор  $AlCl_3$  (0,3 моля/осново-моль ПТХБ) в НБ (5% от объема основного растворителя), поскольку  $AlCl_3$  нерастворим в ДХЭ и ХЛ.

В НБ и ДХЭ через некоторое время наблюдали образование геля. Реакцию в этих растворителях останавливали непосредственно перед началом гелеобразования, осаждая полимер метанолом. В ТХЭ и ХЛ в выбранных условиях образуются только растворимые интерполимеры, поэтому реакцию останавливали через 72 ч (в отдельных опытах полимер выделяли в промежуточные моменты реакции, переосаждали и измеряли характеристическую вязкость  $[\eta]$ ).

Интерполимеры экстрагировали серым эфиром для отделения непрореагированного ПС, переосаждали, сушили в вакууме при комнатной температуре. Характеристическую вязкость интерполимеров  $[\eta]$  определяли в том растворителе, в котором проводили реакцию, при 25°. ММ интерполимеров  $\bar{M}_w$ , количество и  $\bar{M}_v$  микрогеля определяли из данных по светорассеянию по методике [3].

Параллельно с реакцией в колбе интерполимерную реакцию проводили в различных растворителях в термостатированном вискозиметре Уббелоде, постоянно измеряя вязкость реакционной среды  $\eta=(\tau/\tau_0-1)/c_0$ , ( $\tau$  и  $\tau_0$  — время истечения раствора и растворителя) в ходе реакции, начиная с исходной смеси полимеров и вплоть до момента, предшествующего гелеобразованию (в НБ и ДХЭ), или до тех пор, пока вязкость реакционной массы  $\eta$  перестала меняться (72 ч в ТХЭ и ХЛ).

Проведение реакции между ПТХБ и ПС в различных растворителях показало, что термодинамическое качество растворителя практически не влияет на первую стадию интерполимерной реакции: через 1 ч от начала реакции, пока интерполимеры еще растворимы, практически весь взятый в реакцию ПС оказывается связанным с ПТХБ (табл. 1).

Однако дальнейшее протекание реакции, в частности гелеобразование, зависит от термодинамического качества растворителя. Из табл. 1 видно, что при концентрации смеси полимеров в растворе, соответствующей порогу перекрывания макромолекулярных клубков ( $c_0=1/[\eta]_{cm}$ ), в плохих растворителях (НБ, ДХЭ) гель образуется через 6,0—1,5 ч соответственно. В хороших растворителях (ХЛ, ТХЭ) при такой концентрации гелеобразования не наблюдается даже при повышении температуры и увеличении концентрации катализатора (интерполимерная реакция весьма чувствительна к изменению этих параметров [2]).

Для достижения гелеобразования в хороших растворителях потребовалось такое увеличение  $c_0$ , которое соответствует десятикратному перекрыванию макромолекулярных клубков ( $c_0=10/[\eta]_{cm}$ ). При такой концентрации гелеобразование наступает практически сразу после введения катализатора в раствор смеси реагирующих полимеров во всех растворителях. (Из табл. 1 видно, что все хлорированные растворители частично входят в состав нерастворимого интерполимера — выход геля > 100%).

Таблица 1

Влияние природы растворителя на полноту реакции и скорость гелеобразования в системе

Растворитель	Связанный ПС *, %	Время до начала гелеобразования, мин		Выход геля, %
		$[\eta]_{CMc_0} = 1$	$[\eta]_{CMc_0} = 10$	
ДХЭ	98	90	5	113
НБ	85	360	10	100
ТХЭ	86	Нет	10	122
ХЛ	96	Нет	10	106

\* Продолжительность реакции 1 ч при  $[\eta]_{CMc_0} = 1$ .

Таблица 2

Характеристика интерполимеров, полученных в различных растворителях  
( $\bar{M}_{PTXH} = 6,25 \cdot 10^5$ ,  $\bar{M}_{PC} = 3 \cdot 10^5$ ,  $c_0 = 2$  г/дл)

Растворитель	$[\eta]^*$ , дл/г	$[\eta] c_0$	Начало гелеобразования, ч	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ , дл/г	$[\eta]^*$ , дл/г	$[\eta] c_0$	$\eta c_0$		$\gamma_2, \%$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ , дл/г	$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$			
							исходная смесь							
							исходная смесь	конец реакции						
НБ	0,62	1,24	6,0	936	0,60	1,20	2,00	3,70	13,4	5,0	684			
ДХЭ	0,91	1,82	1,5	835	—	—	2,46	6,50	0,7	71,3	992			
ХЛ	1,20	2,40	—	568	0,78	1,56	4,00	4,60	2,5	11,1	473			
ТХЭ	1,30	2,60	—	1233	1,07	2,14	3,66	3,64	0,7	129,0	2470			

\* Измерена в том растворителе, в котором приводили реакцию при 25°.

Изучение вязкостных и молекулярно-массовых характеристик интерполимеров, полученных в различных растворителях, показало, что несмотря на рост  $\bar{M}_w$  интерполимера перед гелеобразованием, его  $[\eta]$  и  $[\eta] c_0$  уменьшаются по сравнению с исходной смесью полимеров (табл. 2). Это показывает, что вследствие компактизации макромолекулярных клубков в ходе реакции степень заполнения раствора макромолекулярными клубками уменьшается (если рассчитать объемную долю полимера в растворе через его характеристическую вязкость). Приведенные в табл. 2 значения  $\bar{M}_w$  интерполимера показывают, что во всех растворителях, как и в НБ [7], интерполимерная реакция на начальных стадиях происходит в пределах двух (или небольшого числа) исходных макромолекул.

Однако число химических связей, возникающих между реагирующими макромолекулами, в разных растворителях различно: в работе [8] с использованием метода поляризованной люминесценции было показано, что при взаимодействии ПТХБ с ПС в ТХЭ доля внутримолекулярных связей гораздо выше, чем в НБ и ДХЭ (при прочих равных условиях).

Очевидно, в хорошем для каждого из полимеров растворителе улучшается совместимость полимеров, так как усиливающееся взаимодействие полимер – растворитель ослабляет взаимное отталкивание разнородных макромолекул. Действительно, в работе [1] было установлено, что в хлороформе ПТХБ и ПС имеют более высокий параметр взаимодействия, чем в НБ и ДХЭ.

Развитие внутримолекулярных реакций в хороших растворителях увеличивает число химических связей между разнородными макромолекулами в пределах первоначально образовавшихся частиц и не ведет к потере растворимости интерполимера. Гелеобразование в этом случае наступает только при таком увеличении  $c_0$ , которое соответствует десятикратному перекрыванию макромолекулярных клубков. Согласно работе [9], при такой концентрации ПС в хорошем растворителе наблюдается либо расщепление раствора, либо реализация зацеплений между макромолекула-

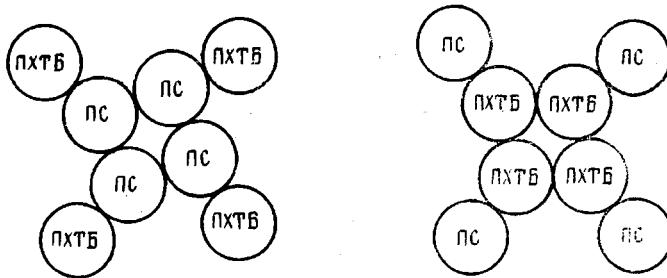


Рис. 1. Схематическое изображение ассоциатов макромолекул интерполимеров ПТХБ с ПС

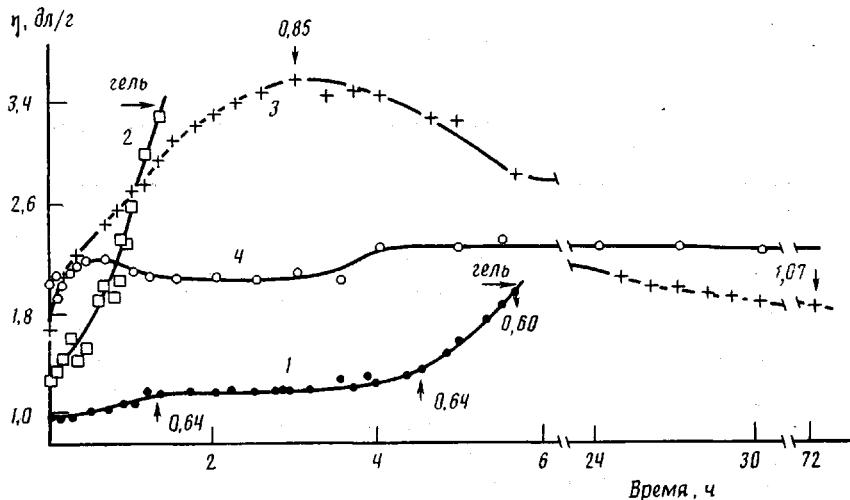


Рис. 2. Изменение вязкости реакционной массы  $\eta$  и характеристической вязкости интерполимеров  $[\eta]$  при проведении реакции в нитробензоле (1), в дихлорэтане (2), в тетрахлорэтане (3) и в хлороформе (4). Стрелками показаны значения  $[\eta]$  в  $\text{дл}/\text{г}$  (цифры у кривых)

ми; ниже этого предела макромолекулы ПС гидродинамически не замечают друг друга и перемещаются при течении как индивидуальные гауссовые клубки в  $\theta$ -растворителе.

При проведении интерполимерной реакции в плохих растворителях, где макромолекулы обоих полимеров более компактны, между ними возникают лишь единичные химические связи; взаимопроникновение и внутримолекулярная реакция затруднены. По данным метода поляризованной люминесценции доля внутримолекулярных связей, образовавшихся между ПТХБ и ПС, в НБ в 5 раз меньше, чем в ТХЭ [8].

При выбранной нами концентрации  $c_0 = 2 \text{ г}/\text{дл}$  (выше порога перекрывания макромолекулярных клубков) в плохих растворителях происходит обычная для смеси полимеров физическая ассоциация одноименных макромолекул [4], которая в случае образовавшихся на первой стадии реакции интерполимерных макромолекул заключается в объединении их однородных частей (рис. 1). Образование ассоциатов в плохих растворителях экспериментально проявляется в увеличении вязкости реакционной среды  $\eta$  в ходе интерполимерной реакции в НБ и ДХЭ (рис. 2, кривые 1, 2). Физический характер ассоциатов подтверждается тем, что они легко разрушаются при разбавлении раствора или при высаждении интерполимера ( $[\eta]$  интерполимера не растет в ходе реакции). Образование физических ассоциатов макромолекул интерполимера ПТХБ и ПС в процессе концентрирования раствора (при получении полимерной пленки) наблюдалось нами в работе [10] различными физическими методами.

В ходе интерполимерной реакции в плохих растворителях происходит увеличение степени заполнения раствора макромолекулярными ассоциа-

тами: из табл. 2 видно, что объемная доля полимера в растворе, вычисленная через  $\eta$ , растет в ходе реакции.

Таким образом, гелеобразование в плохих растворителях происходит при возникновении химических связей между физическими ассоциатами макромолекул интерполимера. Отсюда становится ясно, что для избежания гелеобразования в плохих растворителях необходимо создать условия, препятствующие образованию ассоциатов: разбавить реакционную среду незадолго до гелеобразования, когда первичное связывание разнородных макромолекул уже завершено, либо проводить интерполимерную реакцию в присутствии постороннего нереакционноспособного полимера, являющегося высокомолекулярным разбавителем реакционной массы. Так, например, если реакцию между ПТХБ и ПС при  $c_0=3$  г/дл проводить в присутствии полиарилата Ф-2 ( $\geq 0,35$  моля/осново-моль ПТХБ), то гелеобразования не происходит в течение 24 ч, хотя в тех же условиях без введения Ф-2 гелеобразование происходит уже через 30 мин от начала реакции.

При проведении интерполимерной реакции в хороших растворителях в выбранной области концентраций образование ассоциатов макромолекул не происходит, очевидно, вследствие того, что реакционная способность функциональных групп полимеров реализуется за счет интенсивных внутримолекулярных взаимодействий. (Временное увеличение  $\eta$  в ТХЭ (рис. 2, кривая 3), на наш взгляд, связано не с образованием ассоциатов, а с конформационным изменением макромолекул интерполимера в ходе внутримолекулярного взаимодействия [7].)

Следует отметить, что во всех растворителях в процессе синтеза образуется микрогель (табл. 2). Доля микрогеля  $\gamma_2$  и его  $M_w$  зависят от совокупного влияния ряда факторов: термодинамического качества растворителя, совместимости полимеров, растворимости катализатора, вероятности участия растворителя в реакции.

Полученные данные показали, что для каждой пары полимеров с заданными значениями  $M_w$  и соотношением звеньев оптимальная концентрация, позволяющая получать полностью растворимые интерполимеры, может быть определена на основании характеристической вязкости исходной смеси полимеров в выбранном растворителе по формуле  $c_0=1/[\eta]_{cm}$  (в плохих растворителях) и  $c_0=10/[\eta]_{cm}$  (в хороших растворителях). Например, для пары ПТХБ – ПС с  $M_w=6 \cdot 10^5$  и  $3 \cdot 10^5$  соответственно (ПТХБ : ПС = 50 : 50 мол. %) оптимальное значение  $c_0$  в НБ 1,6 г/дл, а в ТХЭ – 7,7 г/дл.

В целом из полученных данных следует, что набухание реагирующих макромолекулярных клубков в хороших растворителях наряду с повышением совместимости способствует их взаимопроникновению и развитию внутримолекулярных реакций. В плохих растворителях происходит преимущественно поверхностное сшивание разнородных макромолекулярных клубков и наблюдается склонность к образованию ассоциатов и к гелеобразованию в системе при более низкой концентрации смеси полимеров в растворе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воинцева И. И., Евстифеева И. И., Аскадская Е. А., Ларина Т. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 5. С. 1142.
2. 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.
3. Воинцева И. И., Евстифеева И. И., Ларина Т. А. // Высокомолек. соед. 1990. Т. 32. № 12. С. 941.
4. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1278.
5. Игнатов В. Н., Васнецов В. А., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 899.
6. Эскин В. Е., Барановская И. А., Худайбердиев У. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 364.
7. Воинцева И. И., Евстифеева И. И., Супрун А. П., Аскадский А. А., Барановская И. А., Дьяконова Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 787.
8. Ануфриева Е. В., Воинцева И. И., Некрасова Т. Н., Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Громова Р. А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 808.

9. Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Пинкевич В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 841.
10. Коршак В. В., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Никольский Г. Л., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Белавцева Е. М., Радченко Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26, № 9. С. 1929.

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

Поступила в редакцию  
02.11.90

I. I. Vointseva, T. A. Larina, I. I. Yevstifeeva

INTERPOLYMER REACTION BETWEEN  
TWO INCOMPATIBLE POLYMERS IN SOLVENTS  
OF VARIOUS THERMODYNAMIC QUALITY

S u m m a r y

For the Fridel-Krafts interpolymer reaction between poly-1,1,2-trichlorbutadiene and polystyrene in a good solvent with initial concentration of the polymer mixture corresponding to single filling of a solution with macromolecular coils the formation or totally soluble interpolymers is shown. In the same conditions in poor solvents crosslinking and gelation are observed.