

УДК 541(24 + 64):539.199

© 1992 г. И. И. Воинцева, И. И. Евстифеева, Т. А. Ларина,
А. А. Аскадский, В. В. Казанцева

**МЕЖЦЕПНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ДВУХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ
МОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАССАМИ**

На примере взаимодействия поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с полистиролом в условиях реакции Фриделя — Крафтса изучено влияние ММ реагирующих полимеров на гелеобразование в системе, молекулярно-массовые характеристики и свойства образующихся интерполимеров. Проведено компьютерное моделирование процесса. Показано, что ММ интерполимеров зависит от соотношения исходных макромолекул. Образование микрогеля обусловлено химическим связыванием наиболее высокомолекулярных фракций реагирующих полимеров.

Интерполимерная реакция Фриделя — Крафтса с участием поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) и ПС выбрана нами в качестве модельной реакции для изучения общих закономерностей химического взаимодействия двух несовместимых полимеров в растворе [1—6].

Использовали нефракционированные образцы ПТХБ и ПС с M_w от $6 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^5$. Исходные полимеры очищали переосаждением из хлороформа в метиловый спирт. Реакцию проводили при эквифункциональном соотношении (из расчета 1 звено ПТХБ на 1 звено ПС), имея в виду, что реакционноспособные функциональные группы находятся в повторяющихся звеньях реагирующих макромолекул. Процесс протекал в нитробензоле (концентрация смеси полимеров в растворе 2 г/дл) в присутствии $AlCl_3$ (0,3 моля/осново-моль ПТХБ) при 10°. Через 4 ч от начала реакции отбирали пробу, в которой реакция затем продолжалась до начала гелеобразования; из остального раствора интерполимеры осаждали метиловым спиртом. Не вступившие в реакцию исходные полимеры отделяли от интерполимеров экстракцией четыреххлористым углеродом. Интерполимеры переосаждали из хлороформа в метиловый спирт, сушили в вакууме до постоянной массы.

Средневесовую ММ интерполимеров M_w общ определяли методом светорассеяния по Ланге [3]; долю микрогеля y_2 и его молекулярную массу M_w рассчитывали по методу Ланге — Гинье, описанному в работе [7]. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что независимо от ММ реагирующих полимеров выход непрореагированного ПС не превышает ~20%, т. е. ПТХБ и ПС практически полностью связываются между собой в ходе реакции. Однако время до начала гелеобразования в системе, содержание микрогеля и ММ образующихся интерполимеров при этом весьма различны.

В том случае, когда реагирующие полимеры имеют близкие значения степени полимеризации \bar{P}_w или степень полимеризации ПС значительно выше, чем у ПТХБ (опыты 1,2), в системе образуется гель.

Быстрее всего гель образуется при $P_{pc} > P_{ptxb}$ (опыт 2); растворимый интерполимер при этом имеет наиболее высокую среди исследованных образцов ММ. Методом Ланге — Гинье в нем обнаружено высокое содержание микрогеля (~16%), что практически находится за пределами возможности метода, который дает достоверные результаты при содержании микрогеля до нескольких процентов [7].

Таблица 1

Скорость гелеобразования и характеристика интерполимеров при использовании исходных полимеров с различными ММ

Опыт, №	$M_w \cdot 10^{-3}$ ($P_w \cdot 10^{-3}$)		Возвра-щенный ПС, %	[η] (бен- зол, 25°), дл/г	γ_2 , %	$M_{\text{общ}} \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{ннр}} \cdot 10^{-6}$	$M_w \cdot 10^{-3}$ (без микроге- ля)	Время до начала ге- леобразова- ния, ч
	ПТХБ	ПС							
1	625 (3,96)	300 (2,88)	13	0,82	0,5	588 (606)*	52,5	348	6,0
2	70 (0,44)	300 (2,88)	18	0,53	16,0	1800 (2000)*	7,3	760	4,1
3	540 (3,42)	58 (0,55)	19	0,70	Нет**	— (339)*	—	—	Гель не образуется

* Рассчитаны для сравнения по методу Зимма.

** Время наблюдения 10 сут.

При обратном соотношении ММ реагирующих полимеров ($\bar{P}_{\text{пс}} \ll \bar{P}_{\text{птхб}}$) образование геля и микрогеля не наблюдается и ММ интерполимера сравнительно невелика.

Полученные результаты можно объяснить, если учесть, что количество участвующих в реакции макромолекул каждого вида различно во всех случаях, поскольку полимеры взяты в реакцию в эквифункциональном соотношении, но содержат различное число звеньев в макромолекулах. Это приводит к различному строению первоначально образующихся макромолекул интерполимера, а следовательно, и к различной их способности вступать между собой во вторичные взаимодействия, имеющие место на глубоких стадиях реакции [4, 6].

В опыте 1, когда степени полимеризации реагирующих полимеров близки между собой, в реакции участвует примерно одинаковое число макромолекул каждого вида (с поправкой на их полидисперсность). Из табл. 1 видно, что в этом случае $M_{\text{общ}}$ интерполимера несколько меньше суммы M_w исходных полимеров; в ходе реакции наблюдается формирование небольшого количества (~0,5%) микрогеля, а на глубокой стадии реакции (через 6 ч) образуется гель.

Нами было выполнено компьютерное моделирование такого процесса, которое позволяет подойти к пониманию механизма формирования макромолекул интерполимера.

Компьютерный анализ химического взаимодействия двух разнородных полимеров осуществляли следующим образом. Сначала для расчета было взято по 16 макромолекул каждого из полимеров с одинаковыми значениями M_w и M_n и с относительно узким ММР для каждого из них ($M_w/M_n = 1,28$). Между ними разыгрывалось случайное взаимодействие при условии, что в реакцию вступают по одной-три макромолекулы каждого вида ($N = 2, 3, 4$, где N — число макромолекул в образующихся продуктах). По известным формулам рассчитывали значения M_w и M_n образующегося продукта и сравнивали полученные значения с суммой ММ исходных полимеров (табл. 2: опыты 1—4). В другой серии опытов аналогичный машинный эксперимент был выполнен для двух полимеров с различными ММ и с широким ММР (табл. 2, опыты 5—10).

Из табл. 2 видно, что при случайном взаимодействии двух разнородных макромолекул ($N = 2$) M_n продукта в обоих случаях в точности равна $\sum M_n$ исходных полимеров (опыты 1,5). Величина M_w интерполимера при-

Таблица 2

Компьютерное моделирование взаимодействия двух разнородных полимеров

Опыт, №	Условия эксперимента			Характеристика интерполимера		
	взаимодействие	число макромолекул		M_w	M_n	M_w/M_n
		в исходной смеси	в интерполимере (N)			
I. Исходные данные: $M_{w1} = M_{w2} = 366\ 770$; $M_{n1} = M_{n2} = 287\ 720$; $M_{w1}/M_{n1} = M_{w2}/M_{n2} = 1,28$; $\sum M_w = 733\ 540$; $\sum M_n = 575\ 540$						
1	Случайное	32	2	648 157	575 540	1,13
2		32	3	932 640	860 700	1,08
3		Исключено 20% полимера 1	3	768 400	684 400	1,12
4		32	4	1 231 000	1 143 000	1,06
II. Исходные данные: $M_{w1} = 5417$; $M_{n1} = 2097$; $M_{w1}/M_{n1} = 2,58$; $\sum M_w = 12\ 606$; $M_{w2} = 7279$; $M_{n2} = 2170$; $M_{w2}/M_{n2} = 3,35$; $\sum M_n = 4267$						
5	Случайное	32	2	9600	4267	2,28
6		32	3	9600	6747	1,42
7		96	3	10626	6401	1,66
8		Исключено 20% полимера 1	4	13 495	13 092	1,03
9	Не случайное	96	3—4	15 000	13 092	1,14
10		96	3—4	60 650	13 530	4,50
		40 (микрогель)	2 800 000*			

* Молекулярная масса микрогеля (содержание 5%).

близительно соответствует $\sum M_w$ исходных полимеров при $N = 2—3$ (опыты 1,2 и 5,6).

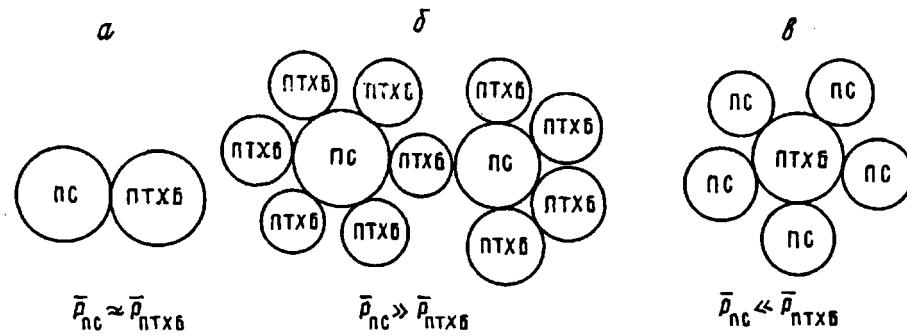
Разница между вычисленными и найденными значениями M_w уменьшается, когда из исходной смеси полимеров устраняется 20% полимера 1, как это обычно бывает в реальных опытах (табл. 2, опыты 3,8). Эта разница уменьшается также и в том случае, если увеличить число исходных макромолекул, участвующих в машинном эксперименте (опыты 7—9). При $N > 3$ (например, $N = 4$) экспериментально найденные M_w и M_n интерполимера сильно возрастают по сравнению с вычисленной суммой M_w и M_n реагирующих полимеров (табл. 2, опыты 4 и 9). Из табл. 2 видно, что случайные взаимодействия двух-четырех разнородных макромолекул должны приводить к снижению коэффициента полидисперсности интерполимера по сравнению с исходными полимерами (опыты 1—8).

При экспериментальном осуществлении интерполимерной реакции всегда наблюдается увеличение коэффициента полидисперсности; при использовании для реакции исходных полидисперсных полимеров в продукте их взаимодействия обычно содержится небольшое количество микрогеля. Поэтому моделировалось такое взаимодействие, при котором попарно связываются наиболее крупные макромолекулы реагирующих полимеров 1 и 2, а к ним присоединяются низкомолекулярные фракции полимера 2 (опыты 9 и 10).

Если не учитывать образования микрогеля, то и такое взаимодействие приводит в машинном эксперименте к снижению коэффициента полидисперсности интерполимера (опыт 9). В опыте 10 предполагалось, что в системе образуется одна макромолекула интерполимера из 40 исходных

разнородных макромолекул (микрогель), а оставшиеся исходные макромолекулы объединяются в интерполимер по три-четыре макромолекулы. Оказалось, что при этом резко возрастает M_w интерполимера, M_n увеличивается слабо, поэтому коэффициент полидисперсности увеличивается. Таким образом, очевидно, что машинный эксперимент (опыт 10) лучше всего описывает ситуацию, имеющую место на практике (табл. 1, опыт 1).

Следовательно, при взаимодействии эквифункционального количества близких по степени полимеризации полимеров макромолекулы интерполимера состоят преимущественно из небольшого числа (двух-трех) разнородных макромолекул, как это схематических показано на схеме, *a*



Схема

Такие макромолекулы будем условно называть «парными».

Образование небольшого количества микрогеля в этом случае можно объяснить двумя причинами: образованием на ранних стадиях реакции парных макромолекул из наиболее высокомолекулярных фракций исходных полимеров и вторичными взаимодействиями парных макромолекул на глубоких стадиях реакции, которые, как было показано в работе [6], ведут к увеличению ММ интерполимера.

В опыте 2 (табл. 1), когда $P_{\text{ПС}} > P_{\text{ПТХБ}}$, M_w интерполимера значительно больше суммы ММ реагирующих полимеров, следовательно, макромолекулы интерполимера в этом случае содержат не 2–3, а множество макромолекул исходных полимеров (схема, *б*). Существенное укрупнение макромолекул свидетельствует об усилении вторичных взаимодействий первично образовавшихся частиц интерполимера. Дело в том, что при $P_{\text{ПС}} > P_{\text{ПТХБ}}$ число макромолекул ПТХБ в реагирующей смеси значительно превосходит число макромолекул ПС, поскольку число мономерных звеньев каждого из полимеров было задано одинаковым. При этом, как показано на приведенной выше схеме, *б*, крупные макромолекулы ПС окружены множеством мелких макромолекул ПТХБ, несущих на себе активные центры реакции [4]. Такие частицы должны быть весьма склонны к вторичным взаимодействиям, что и проявляется в увеличении ММ и доли микрогеля растворимого интерполимера, а также в ускорении гелеобразования в системе. В роли сшивющего агента для таких частиц могут выступать низкомолекулярные фракции ПС, не участвующие в первичных взаимодействиях. Из табл. 1 видно, что в этом случае интерполимер имеет наиболее низкую характеристическую вязкость при самой высокой ММ, что указывает на сильно разветвленный характер его макромолекул. Ранее [5] такой интерполимер был расфракционирован нами и методом седиментации было изучено его ММР, которое оказалось весьма широким (коэффициент полидисперсности равен 12). Дифференциальная кривая ММР имеет максимум, соответствующий $M_w = 5 \cdot 10^5$, и длинный высокомолекулярный «хвост», в составе которого обнаружены фракции с $M_w = (3-10) \cdot 10^6$. Как видно из табл. 1, эти

Таблица 3

Влияние ММ реагирующих полимеров на свойства интерполимеров

Опыт, №	$M_w \cdot 10^{-3}$		τ^* , ч	Cl, %	ρ , г/см ³	T_c °	σ_p , МПа	ε , %	$E \cdot 10^{-3}$, МПа
	ПТХБ	ПС							
1	625	300	1,5	42,91	1,39	86	31,4	3	1,95
2	70	300	0,3	38,82	1,34	90	28,8	13	2,20
3	540	58	16,0	40,56	1,36	70	18,8	7	1,04

* Время до начала гелеобразования при взаимодействии интерполимера с полиэтиленимином.

данные хорошо согласуются с результатами расчета M_w микрогеля по методу Ланге — Гинье.

При обратном соотношении молекулярных масс реагирующих полимеров, когда $P_{PC} < P_{PTXB}$ (табл. 1, опыт 3), в реагирующей смеси полимеров крупные макромолекулы ПТХБ окружены множеством мелких макромолекул ПС, как это показано на схеме, в. При этом M_w общего интерполимера невелика, формирование микрогеля в ходе реакции не наблюдается. Это показывает, что первоначально образовавшиеся частицы интерполимера, обращенные наружу звеньями ПС, не склонны вступать между собой во вторичные взаимодействия.

Ранее [6] нами было показано, что интерполимеры ПТХБ с ПС могут вступать в интерполимерную реакцию Гофмана с полиэтиленимином с образованием тройных интерполимеров, причем реакция протекает за счет непрореагировавших звеньев ПТХБ. При этом в системе рано или поздно (в зависимости от условий реакции) образуется гель. Среди изученных в настоящей работе интерполимеров активнее всего с полиэтиленимином реагирует образец 2, обращенный наружу звеньями ПТХБ. Из табл. 3 видно, что в данном случае быстрее всего наступает гелеобразование. В том случае, когда частица интерполимера обращена наружу звеньями ПС (образец 3) гелеобразование при взаимодействии с полиэтиленимином затруднено.

Физико-механические свойства интерполимеров также изменяются в зависимости от степени полимеризации реагирующих полимеров. Из табл. 3 видно, что наибольшую плотность ρ , механическую прочность σ_p и устойчивость к дегидрохлорированию в условиях синтеза интерполимер имеет в том случае, когда степень полимеризации исходных полимеров близки (образец 1).

В заключение следует подчеркнуть, что химическую реакцию между ПТХБ и ПС проводили в мягких условиях, названных «режимом внутримолекулярных взаимодействий» [8]. В этих условиях предпочтительными являются внутримолекулярные взаимодействия функциональных групп реагирующих полимеров, т. е. взаимодействия в пределах первоначально образовавшихся частиц интерполимера; вторичные межмолекулярные взаимодействия макромолекул интерполимера, ведущие к сшивке и гелеобразованию, затруднены. Другим исходным условием является эквифункциональное соотношение реагирующих полимеров, которое предполагает, что в процессе участует одинаковое число звеньев каждого из них. При этом, если взятые в реакцию полимеры имеют различную ММ, то число макромолекул каждого вида в исходной смеси будет различным.

Основной вывод данной работы заключается в том, что, если реагирующие полимеры несовместимы и близки по ММ, то средневесовая ММ интерполимера приблизительно равна сумме их ММ, поскольку частицы интерполимера в этом случае образуются из небольшого числа (двух-трех) разно-

родных макромолекул. Образование микрогеля обусловлено химическим связыванием наиболее высокомолекулярных фракций реагирующих полимеров. Если реагирующие полимеры по молекулярной массе различаются в несколько раз, то в образовании первичных частиц интерполимера принимает участие множество исходных разнородных макромолекул, и средневесовая ММ интерполимера существенно выше суммы ММ исходных полимеров.

Обнаруженная в работе различная склонность образовавшихся частиц интерполимера к вторичным взаимодействиям является специфической особенностью изучаемого процесса, обусловленной механизмом лежащей в его основе химической реакции (реакции Фриделя — Крафтса). Образование микрогеля в этом случае происходит главным образом за счет вторичных взаимодействий частиц интерполимера, обращенных наружу звеньями ПТХБ, активирующими под действием катализатора (AlCl_3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А., Войницева И. И.//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2654.
2. Войницева И. И., Евстифеева И. И., Аскадская Е. А., Ларина Т. А.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 5. С. 1142.
3. Войницева И. И., Евстифеева И. И., Ларина Т. А.//Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 12. С. 941.
4. Коршак В. В., Войницева И. И., Супрун А. А., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л.//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 28. № 1. С. 140.
5. Коршак В. В., Супрун А. П., Войницева 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.
6. Войницева 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.
7. Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Перцова Н. В., Ронова И. А., Быльев В. А., Лебедев Е. П.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 406.
8. Vointseva I. I., Askadskii A. A.//Chem. Rev. 1991. V. 16. Pt 2. P. 1.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
10.12.91

I. I. Vointseva, I. I. Yevstifeeva, T. A. Larina,
A. A. Askadskii, V. V. Kazantseva

INTERCHAIN CHEMICAL INTERACTION OF TWO INCOMPATIBLE POLYMERS OF DIFFERENT MOLECULAR MASS

Summary

For the interaction of poly-1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 with polystyrene in conditions of the Friedel-Krafts reaction the effect of MM of reacting polymers on gelation process, molecular-mass characteristics and properties of formed polymers has been studied. The process was simulated with computer. MM of inter polymers were shown to depend on the initial macromolecules ratio. Formation of the microgel is a result of chemical binding of most high-molecular fractions of reacting polymers.