

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1965

УДК 678.01:53+678.674

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ВЕЛИЧИНЫ БОКОВОГО
РАДИКАЛА НА МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПОЛИАРИЛАТОВ ***

Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, В. В. Коршак

В настоящее время имеется небольшое число работ по изучению молекулярновесового распределения полиарилатов [1—3], причем отмечено, что полиарилаты, синтезированные различными методами, имеют различное молекулярновесовое распределение [1, 2].

Целью данной работы являлось исследование влияния метода получения на молекулярновесовое распределение полиарилатов на основе изофталевой кислоты и двухатомных фенолов с различными боковыми заместителями у центрального атома углерода.

Ранее нами был изучен фракционный состав полиарилата на основе изофталевой кислоты и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида (фенолфталеина) [3]. В настоящей работе приводятся данные исследования полиарилатов на основе изофталевой кислоты и таких двухатомных фенолов, как бис-(4-оксифенил)метан (полиарилат Д-20_{равн} и Д-20_{межф}), 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан (полиарилат Д-1_{равн} и Д-1_{межф}) и 9,9-бис-(4-оксифенил)-флуорен (полиарилат Д-10_{равн} и Д-10_{межф}), синтезированных методами равновесной и межфазной поликонденсации.

Синтез исследуемых полиарилатов названными способами, фракционирование методом распределения между двумя жидкими фазами (экстракцией), измерение вязкости растворов фракций в тетрахлорэтане (ТХЭ) и измерение молекулярного веса методом светорассеяния были осуществлены по методикам, аналогичным указанным нами ранее [3].

Полиарилат Д-20_{равн} был расфракционирован на 21 фракцию, Д-20_{межф} — на 17, Д-1_{равн} — на 26, Д-1_{межф} — на 28, Д-10_{равн} — на 19 и Д-10_{межф} — на 18 фракций. Обработка результатов фракционирования была проведена обычным способом построения интегральных и дифференциальных кривых распределения [4].

В табл. 1 приведены результаты фракционирования полиарилата Д-1_{равн}. Молекулярный вес фракций был измерен методом светорассеяния в тетрахлорэтане (инкремент $\Delta n / \Delta c = 0,118$), а также рассчитан по выведенной нами ранее [5] зависимости между характеристической вязкостью в тетрахлорэтане (ТХЭ) и молекулярным весом

$$[\eta] = 7,87 \cdot 10^{-4} M^{0,61}.$$

* 8-е сообщение из серии «Зависимость свойств растворов от строения полимеров».

Таблица 4

Результаты фракционирования полиарилата Д-1_{равн}

Фракция, №	Вес фракции, ε	Весовая доля фракции, W_i	Суммарная весовая доля, $\sum W_i + \frac{1}{2} W_{i+1}$	$[\eta]$ в ТХЭ	Светорассе- яние, M_w	M_v
1	0,763	0,0726	0,0363	0,198	9,000	8370
2	0,777	0,0740	0,1096	0,219	10,400	9870
3	0,376	0,0358	0,1644	0,250		12250
4	0,256	0,0244	0,1946	0,262		13200
5	0,230	0,0220	0,2178	0,306		17050
6	0,336	0,0320	0,2448	0,317		18050
7	0,637	0,0606	0,2911	0,328	20,200	19100
8	0,609	0,058	0,3502	0,376		23860
9	0,373	0,0355	0,3969	0,415	25,200	28000
10	0,241	0,0229	0,4262	0,422		28800
11	0,169	0,0161	0,4456	0,440		30850
12	0,554	0,0527	0,4802	0,452		32200
13	0,466	0,0444	0,5187	0,460	33,600	33200
14	0,548	0,0522	0,5670	0,484		36050
15	0,264	0,0251	0,6206	0,525	36,200	41000
16	0,436	0,0415	0,6489	0,558		45700
17	0,500	0,0476	0,6935	0,580	40,500	48400
18	0,314	0,0300	0,7323	0,598		50900
19	0,603	0,0574	0,7750	0,604	50,500	51760
20	0,280	0,0266	0,8180	0,620		54000
21	0,241	0,0229	0,8427	0,637	56,100	56450
22	0,325	0,0309	0,8696	0,702		66200
23	0,110	0,0105	0,8904	0,770		77000
24	0,411	0,0391	0,9151	0,800	92,000	89900
25	0,448	0,0426	0,9561	0,896	112,000	98600
26	0,237	0,0226	0,9887	1,076	126,300	133000

Молекулярные веса для полиарилатов рассчитывали по формулам: для Д-1_{межф} [5] — $[\eta] = 2,04 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$, для Д-10_{равн} [5] — $[\eta] = 23,0 \cdot 10^{-4} M^{0.495}$, для Д-10_{межф} [5] — $[\eta] = 6,22 \cdot 10^{-4} M^{0.64}$; для Д-20_{равн} [9] — $[\eta] = 3,726 \cdot 10^{-4} M^{0.65}$; для Д-20_{межф} [9] — $[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{0.767}$.

На основании данных табл. 1 была построена интегральная кривая распределения по молекулярным весам, а ее графическим дифференцированием — дифференциальная кривая. Аналогично были построены интегральные и дифференциальные кривые распределения для остальных полимеров (рис. 1 и 2). На рис. 3 приведены интегральные кривые по вязкости полиарилатов Д-20 и Д-1, синтезированных методами равновесной и межфазной поликонденсации.

Дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам были охарактеризованы коэффициентом полидисперсности $k = \bar{M}_w / \bar{M}_n$. Среднечисловой \bar{M}_n и средневесовой \bar{M}_w молекулярные веса были измерены независимыми методами, а также рассчитаны из кривой молекулярновесового распределения (табл. 2).

Обсуждение результатов

Из сравнения кривых на рис. 1 и 2, а также из табл. 2 видно, что полиарилаты с небольшими боковыми заместителями, синтезированные методом равновесной поликонденсации (Д-20_{равн} и Д-1_{равн}), имеют более узкое распределение по сравнению с образцами, синтезированными методом межфазной поликонденсации, у которых распределение значительно шире за счет большого высокомолекулярного «хвоста». Кроме того, из табл. 2 видно, что в случае полиарилатов, синтезированных методом равновесной

Таблица 2

Значения коэффициента полидисперсности исследуемых полиарилатов

Полиарилат на основе	Использованное методом измерения полиарилата	Равновесная поликонденсация						Межфазная поликонденсация						Источник				
		для нефракционированного образца			рассчитано из кривых МВР			для нефракционированного образца			рассчитано из кривых МВР							
		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	$K = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	\bar{M}_w	\bar{M}_z	$K = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	\bar{M}_w	\bar{M}_z	$K = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	\bar{M}_w	\bar{M}_z					
Изофталевой кислоты и <i>bis</i> - (4-оксифенил) метана (полиарилат Д-20)	2	0,426	30000	—	—	0,419	24400	16100	1,515	0,920	91900	0,906	101300	50000	2,03	—		
Изофталевой кислоты и 2,2- <i>bis</i> -(4-оксифенил) пропана (полиарилат Д-1)	30	0,485 0,458	36000 35000	20800 22200	1,73 1,57	0,477 0,453	38800 34600	23100 23200	1,68 1,49	0,522	39800	19300	2,06	0,518	38700 49200 49980	18800 24300 24650	2,06 2,02 2,07	[2]
Изофталевой кислоты и 3,3- <i>bis</i> -(4-оксифенил)фталида (полиарилат Ф-1)	120	0,464 0,382	33300 30300	15300 15100	2,18 2,01	0,466 0,380	36900 32600	17700 15800	2,09 2,06	—	—	—	—	—	—	—	[3]	
Изофталевой кислоты и 9,9- <i>bis</i> -(4-оксифенил)флюурена (полиарилат Д-10)	152	0,440	42200	—	—	0,432	47000	21500	2,19	0,302	19400	0,310	18200	8900	2,05	—		

* Измерен методом светорассеяния. ** Измерен изопиестическим методом [6].

поликонденсации, коэффициент полидисперсности $k = \bar{M}_w / \bar{M}_n$, характеризующий ширину молекулярновесового распределения, возрастает по мере увеличения бокового заместителя у двухатомного фенола.

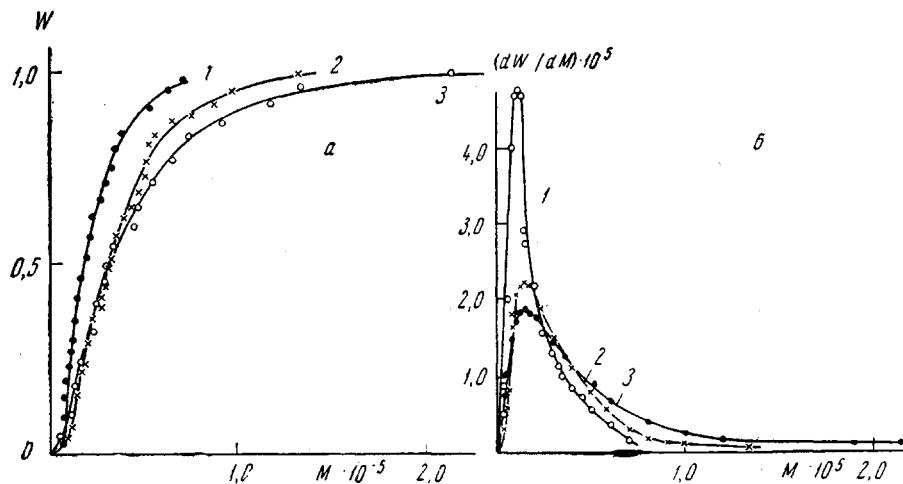


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые молекулярновесового распределения полиарилатов, полученных методом равновесной поликонденсации:

1 — полиарилат Д-20равн, 2 — полиарилат Д-1равн, 3 — полиарилат Д-10равн

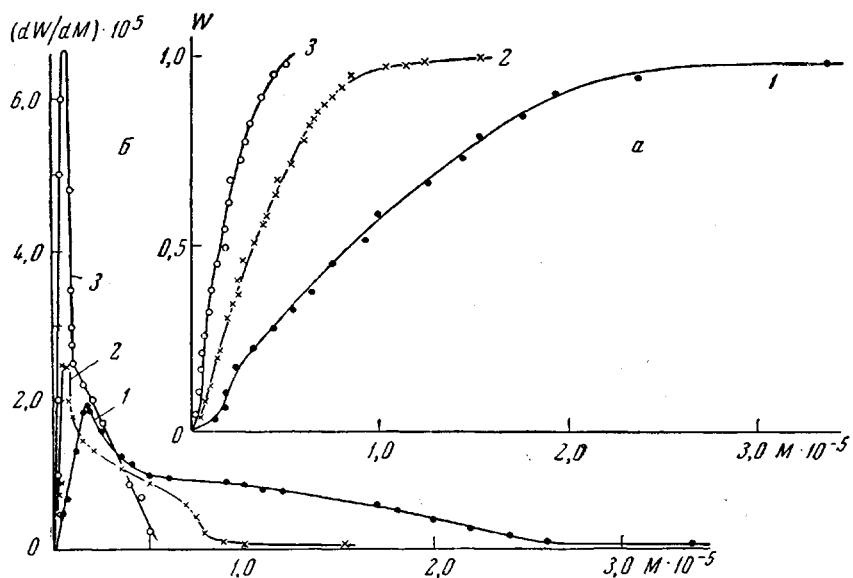


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые молекулярновесового распределения полиарилатов, полученных методом межфазной поликонденсации:

1 — полиарилат Д-20межф, 2 — полиарилат Д-1межф, 3 — полиарилат Д-10межф

На наш взгляд, это явление может быть объяснено тем, что в процессе синтеза полиарилатов методом равновесной поликонденсации при повышенной температуре реакции межцепочечного обмена, способствующие уменьшению полидисперсности полимера, в случае двухатомных фенолов с большими боковыми заместителями играют меньшую роль, чем в случае полиарилатов с небольшими боковыми заместителями, или тем более

в случае алифатических полиэфиров [7, 8]. Этот вывод подтверждается также данными приведенных нами исследований по деструкции полиарилатов, синтезированных методом равновесной поликонденсации, действием себациновой кислоты (табл. 3).

Если падение вязкости полиарилата $\text{Д-1}_{\text{равн}}$ после деструкции себациновой кислотой составляет $\sim 40\%$ первоначального значения, то в случае полиарилатов $\Phi-1_{\text{равн}}$ и $\text{Д-10}_{\text{равн}}$ деструкция идет гораздо слабее (вязкость

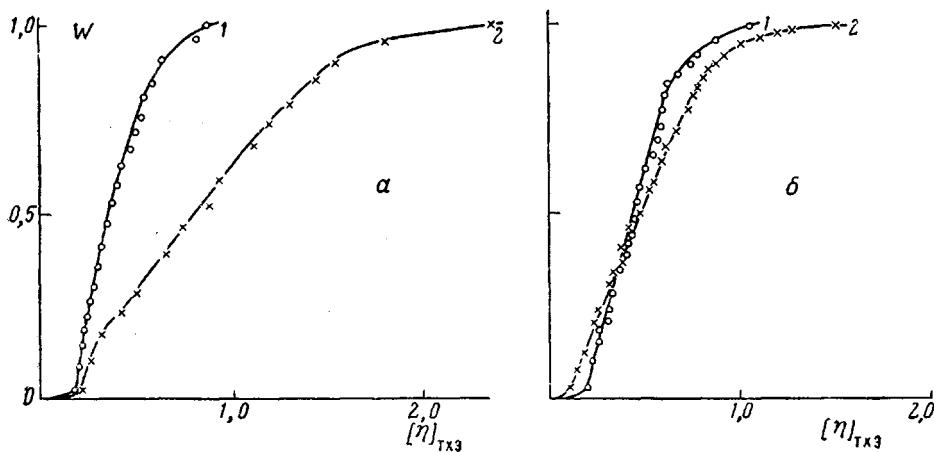


Рис. 3. Интегральные кривые распределения по вязкости полиарилата Д-20 (а) и Д-4 (б):

1 — продукты равновесной поликонденсации, 2 — продукты межфазной поликонденсации

за то же время падает на 29 и 19% соответственно под действием одинакового количества деструктирующего агента), т. е. другими словами, и в случае деструкции — большие боковые заместители затрудняют обменные и деструктивные процессы. По-видимому, именно этим объясняется также

Таблица 3

Деструкция исследуемых полиарилатов действием
себациновой кислоты

Концентрация себациновой кислоты, моль на звено полимера	Характеристическая вязкость раствора полимера в тетрахлорэтане после деструкций, $[\eta]$		
	полиарилат $\text{Д-1}_{\text{равн}}$	полиарилат $\Phi-1_{\text{равн}}$	полиарилат $\text{Д-10}_{\text{равн}}$
0	0,485	0,464	0,440
0,2	0,470	0,410	0,422
0,4	0,393	0,372	0,410
0,6	0,290	0,328	0,395
0,8	0,275	0,320	0,368
1,5	0,285	0,320	0,362

П р и м е ч а н и е. Деструкция проводилась в течение 12 час. при 200° в среде совола.

тот факт, что с ростом величины заместителя коэффициент полидисперсности полиарилатов, полученных в условиях равновесной поликонденсации, приближается к тому значению, которое найдено для продуктов межфазной поликонденсации, где, как известно, в силу мягких условий проведения реакции (комнатная температура) реакции межцепного обмена, приводящие к нивелированию длины полимерных цепей, практически отсутствуют.

Выходы

1. Показано, что полиарилаты на основе изофталевой кислоты и двухатомных фенолов с различными боковыми заместителями, синтезированные методами равновесной и межфазной поликонденсации, различаются по своему молекулярновесовому распределению.

2. Показано, что у полиарилатов, синтезированных методом равновесной поликонденсации, большое влияние на ширину молекулярновесового распределения оказывает величина бокового заместителя у двухатомного фенола, а именно, с ростом величины бокового заместителя растет коэффициент полидисперсности.

3. Показано, что у полиарилатов, синтезированных методом межфазной поликонденсации, величина бокового заместителя не влияет на ширину молекулярновесового распределения: коэффициент полидисперсности примерно одинаков у всех продуктов межфазной поликонденсации.

4. Сделано предположение о влиянии величины бокового заместителя (стерического фактора) на протекание реакций межцепного обмена, приводящих к нивелированию длины полимерных цепей и соответственно к уменьшению коэффициента полидисперсности.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, **30**, 421, 1961.
2. В. В. Коршак, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 29.
3. Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **6**, 1572, 1964.
4. С. Р. Рафиков, Диссертация, Москва, 1948.
5. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, **160**, 119, 1965.
6. С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Ж. физ. химии, **32**, 1313, 1958.
7. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятин, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1958, 614.
8. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1950, 51.

EFFECT OF THE METHOD OF PREPARATION AND THE SIZE OF THE SIDE CHAIN ON THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYARYLATES

G. I. Timofeeva, S. A. Pavlova, V. V. Korshak

Summary

It has been shown that polyarylates synthesized by the equilibrium condensation method possess a narrower molecular weight distribution than the products of interfacial polycondensation. It has also been shown that for the products of the equilibrium polycondensation the polydispersity coefficient characterizing the molecular weight distribution increases with increase in size of the side chain.