

УДК 541(64+24)

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ПОЛИМЕРОВ  
ПРИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ*Л. Б. Соколов, Ю. В. Шариков, Р. П. Котлова*

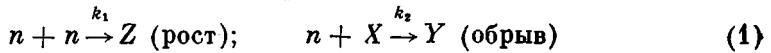
Известно [1, 2], что молекулярный вес полимеров, получающихся при обратимых процессах поликонденсации, определяется константой поликонденсационного равновесия и концентрацией побочного низкомолекулярного продукта.

Для необратимых процессов поликонденсации вследствие необратимости стадии роста (наращивания) макромолекулы подход, развитый в [2] для расчета молекулярного веса полимеров при обратимых процессах поликонденсации, не приемлем. При рассмотрении необратимых процессов поликонденсации не может быть положена в основу и теория цепных реакций, плодотворно применяемая для расчета молекулярных весов полимеров при полимеризации [3], вследствие нецепного характера процессов поликонденсации. Основой количественного рассмотрения необратимых процессов поликонденсации должна быть теория параллельных (конкурирующих) реакций [4].

Ниже рассмотрены принципиальные схемы основных случаев необратимых процессов поликонденсации, а также зависимость молекулярного веса (степени поликонденсации) получающегося полимера от соотношения реагентов и величин констант скоростей реакций, составляющих процесс поликонденсации.

При этом учитывались следующие наиболее характерные особенности процессов поликонденсации [5]: 1) стадия роста при поликонденсации представляет собой взаимодействие молекул би- и полифункциональных мономеров; 2) при поликонденсации рост (наращивание) цепи полимера не сопровождается регенерацией реакционного центра (функциональной группы).

**Не обратимые процессы поликонденсации с обрывом цепи на монофункциональном соединении.** Принципиальная схема наиболее простого необратимого процесса поликонденсации может быть представлена следующим образом:



где  $n$  — реакционный центр (функциональная группа) бифункционального мономера и олигомера;  $Z$  — звено полимера;  $X$  — монофункциональное соединение (обычно примесь);  $Y$  — неактивный (дезактивированный) реакционный центр;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакций роста цепи макромолекулы и обрыва (прекращения роста) соответственно.

По такой схеме протекают многие процессы радикальной поликонденсации (например полирекомбинации [6] и другие). Скорости реакций роста  $v_p$  и обрыва цепи  $v_o$  могут быть выражены следующим образом:

$$v_p = - \frac{dn'}{d\tau} = k_1 n^2 \quad (2)$$

$$v_o = - \frac{dn''}{d\tau} = k_2 n X, \quad (3)$$

где  $n'$ ,  $n''$  — количество реакционных центров, вступающих в реакцию роста и обрыва соответственно;  $\tau$  — время.

Выражая все количество (концентрацию) реакционных центров (функциональных групп) в начале процесса  $n_0$ , получим

$$v_p = k_1(n_0 - 2Z - Y)^2 \quad (4)$$

$$v_0 = k_2X(n_0 - 2Z - Y) \quad (5)$$

Степень поликонденсации полимера  $P$  будет равна

$$P = \frac{\text{количество прореагировавших молекул мономера}}{\text{количество образовавшихся молекул полимера}}. \quad (6)$$

Учитывая, что число прореагировавших молекул бифункционального мономера равно числу вступивших в реакцию роста реакционных центров, деленному на два \*, а количество образовавшихся макромолекул равно половине количества неактивных концов (половине количества реакционных центров, вступивших в реакцию обрыва), получим

$$P = \frac{n'/2}{n''/2} = \frac{Z}{Y/2} = \frac{2Z}{Y} \quad (7)$$

Тогда нахождение степени поликонденсации полимера при необратимых процессах состоит в совместном решении уравнений (4), (5) и (7).

Для реальных систем, в условиях получения достаточно высокомолекулярного продукта, можно полагать, что  $k_1 \gg k_2$ , что приводит к тому, что  $X \cong \text{const}$ .

Тогда совместное решение уравнений (4), (5) и (7) дает

$$P = \frac{2 \left( 2 \frac{k_1 n_0}{k_2 X} + 1 \right) \frac{k_1 n_0}{k_2 X} (1 - e^{-k_2 X \tau})}{\left[ \frac{k_1 n_0}{k_2 X} (1 - e^{-k_2 X \tau}) + 1 \right] \ln \left[ 2 \frac{k_1 n_0}{k_2 X} (1 - e^{-k_2 X \tau}) + 1 \right]} - \frac{1}{2} \quad (8)$$

Для необратимых процессов поликонденсации наибольший интерес представляет случай полного завершения реакции, т. е. случай, когда  $\tau \rightarrow \infty$ . Для этого случая

$$P_\infty = \frac{2 \left( 2 \frac{k_1 n_0}{k_2 X} + 1 \right) \frac{k_1 n_0}{k_2 X}}{\left( \frac{k_1 n_0}{k_2 X} + 1 \right) \ln \left[ 2 \frac{k_1}{k_2 X} n_0 + 1 \right]} - \frac{1}{2} \quad (9)$$

Учитывая, что согласно (2) и (3)  $k_1 n_0^2 = v_p$  и  $k_2 X n_0 = v_0$  и принимая, что  $P \gg 1/2$ , получим

$$P_\infty = 2 \frac{(2v_p/v_0 + 1)v_p/v_0}{(v_p/v_0 + 1) \ln(2v_p/v_0 + 1)} \quad (9a)$$

Для практически важного случая образования высокомолекулярных продуктов, когда можно считать  $v_p/v_0 \gg 1$ , получим приближенное урав-

\* Необходимо отметить, что равенство числа прореагировавших молекул мономера и половины прореагировавших реакционных центров (функциональных групп) бифункционального мономера справедливо лишь для кинетической области протекания процесса. Следовательно, проведенные на основе уравнения (7) расчеты молекулярного веса (степени поликонденсации), результаты которых приводятся ниже, справедливы лишь для кинетической области (но не диффузионной) протекания поликонденсационных процессов. Кроме того, для  $n$ -функциональных мономеров вместо множителя 2 необходимо учитывать множитель  $n$ .

нение

$$P_{\infty} = \frac{4v_p}{v_0 \ln 2v_p/v_0} \quad (10)$$

(При  $v_p/v_0 \ll 1$  это уравнение не применимо.)

Необходимо отметить, что в уравнении (9а) и (10) фигурируют начальные скорости ( $v_p$  и  $v_0$ ), т. е. скорости при  $\tau \rightarrow 0$ .

Из уравнения (9а) и (10) видно, что степень поликонденсации при необратимых процессах поликонденсации определяется соотношением скоростей реакций роста и обрыва. Причем интересно, что степень поликонденсации в конце процесса ( $P_{\infty}$ ) оказывается связанной с начальными скоростями реакций роста и обрыва.

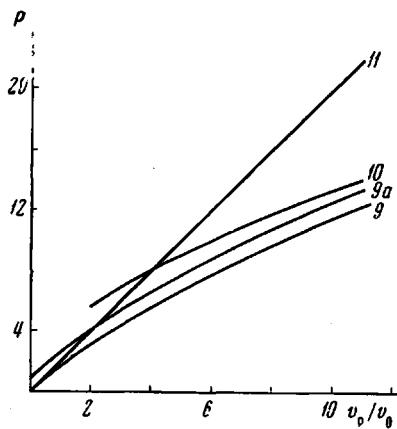


Рис. 1. Зависимость степени поликонденсации полимера  $P$  от соотношения скоростей реакций роста и обрыва ( $v_p/v_0$ ) по точному (9) и упрощенным ((9а)–(11)) уравнениям. Цифры у кривых на рисунках соответствуют номерам уравнений в тексте

зывают (рис. 1), что упрощенная для расчета  $P$  достаточно высокомолекулярных продуктов. Анализ показывает, что уравнение (11) соответствует мономолекулярному процессу поликонденсации, что не отражает существования поликонденсации как процесса [5] образования полимера путем взаимодействия молекул би- или более функциональных соединений друг с другом. Поэтому уравнение (11) может быть использовано лишь при качественном рассмотрении не обратимых процессов поликонденсации.

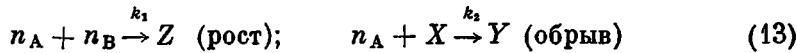
Можно показать, что при нескольких реакциях обрыва  $v_0'$ ,  $v_0'' \dots$  и т. д. степень поликонденсации равна

$$P_{\infty} = \frac{2 \left( \frac{2v_p}{v_0' + v_0'' + \dots} + 1 \right) \frac{v_p}{v_0' + v_0'' + \dots}}{\left( \frac{v_p}{v_0' + v_0'' + \dots} + 1 \right) \ln \left( \frac{2v_p}{v_0' + v_0'' + \dots} + 1 \right)} \quad (12)$$

Из этой формулы, в частности, следует, что при изучении зависимости молекулярного веса (степени поликонденсации)  $P$  от фактора, определяющего скорость реакций обрыва, необходимо, чтобы другие виды обрыва не оказывали существенного влияния, т. е. изучать влияние какого-либо фактора обрыва  $v_0'$  необходимо тогда, когда  $v_0' \gg v_0''$ , т. е. в области достаточно малых молекулярных весов.

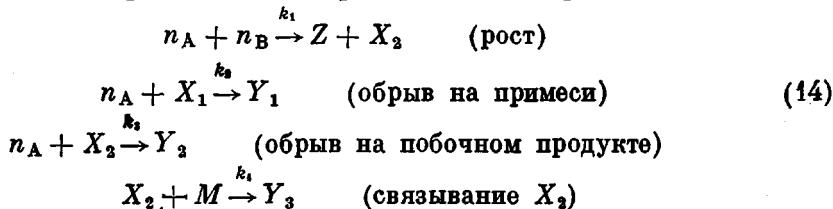
Рассмотренная схема процесса поликонденсации, как было отмечено выше, может быть применима только лишь для некоторых, сравнительно редко встречающихся процессов поликонденсации, идущих по схеме (1).

Наиболее часто для получения поликонденсационных полимеров используют реакции между двумя мономерами. Тогда уравнения стадий процесса поликонденсации двух мономеров, содержащих реакционные центры (функциональные группы)  $n_A$  и  $n_B$  с обрывом цепи на монофункциональном мономере, будут следующие:



Процессы поликонденсации, протекающие по такой схеме, достаточно многочисленны. Это так называемые процессы полиприсоединения, т. е. процессы поликонденсации без выделения побочных продуктов, протекающие в средах, активных к одному из реагентов. К ним относятся: взаимодействие диизоцианатов и диаминов с образованием полимочевин, взаимодействие диизоцианатов и гликолей с образованием полиуретанов, взаимодействие недокиси углерода и диаминов с образованием полиамидов, взаимодействие недокиси углерода и гликолей с образованием полизифиров, некоторые реакции дивинильных и других соединений [5].

Рассмотрим также процесс поликонденсации, протекающий с выделением побочного продукта  $X_2$ , активного к одному из мономеров в условиях связывания этого продукта акцептором за счет быстрого взаимодействия



По такой схеме протекают важные процессы поликонденсации дихлорангидридов с диаминами в присутствии сильных акцепторов HCl (триэтиламин, NaOH) в условиях побочных реакций дихлорангидридов (в системах с участием воды, амидных растворителей). Для таких систем и условий можно полагать, что  $k_4 \gg k_2, k_3$  и что, следовательно, схема (14) сводится к схеме (13).

Уравнения для скоростей реакций роста и обрыва, протекающих по схеме (13), могут быть написаны следующим образом:

$$v_p = \frac{dZ}{d\tau} = k_1(n_{A_0} - Z - Y)(n_{B_0} - Z) \quad (15)$$

$$v_o = \frac{dY}{d\tau} = k_2 X (n_{A_0} - Z - Y) \quad (16)$$

Полимер, получаемый по схеме (13), может иметь в качестве концевых групп не только группы, полученные в результате реакций обрыва (13), но и группы, содержащие реакционные центры непрореагировавшего мономера. Поэтому уравнение (7) не применимо для расчета степени поликонденсации полимера, получаемого по схеме (13). Для рассматриваемого случая (13) будет справедливо следующее уравнение, полученное из тех же соображений, что и (7)

$$P_\infty = \frac{2Z_\infty}{Y_\infty + n_{A_\infty}(n_{B_\infty})} \quad (17)$$

Анализ показывает, что уравнения (15) — (17) аналитически не решаются. Расчеты  $P = f(X_0, k_2 / k_1, \frac{n_{A_0}}{n_{B_0}})$  для системы (13), проведенные на ЭВМ «Раздан-2», приведены на рис. 2.

На рис. 2, а представлена зависимость степени поликонденсации от соотношения констант скоростей роста и обрыва цепи, полученная в результате расчетов при следующих условиях. Система (1):  $k_1 = 1$ ;  $X_0 = 0,1$ ; система (13):  $n_A = n_B = 1$ ;  $k_1 = 0,1$ ; система (18):  $k_1 = 1$ ; система (22):  $k_1 = 1$ ; система (23):  $n_A = n_B = 1$ ;  $k_1 = 1$ ; система (28): (1) —  $n_0 = 1$ ;  $X_0 = 0,1$ ;  $k_1 = 1$ ;  $k_3 = 0,1$ ; система (28): (2) —  $n_0 = 1$ ;  $X_0 = 0,1$ ;  $k_1 = 1$ ;  $k_3 = 0,01$ .

На рис. 2, б представлены зависимости степени поликонденсации от концентрации активного монофункционального соединения. Система (1):  $k_1 = 1$ ;  $k_2 = 0,1$  и система (13): (1) —  $n_A = n_B = 1$ ;  $k_1 = 1$ ;  $k_2 = 0,01$  и от исходного соотношения мономеров  $n_A / n_B$ . Система (13): (2) —  $n_A = 1$ ;

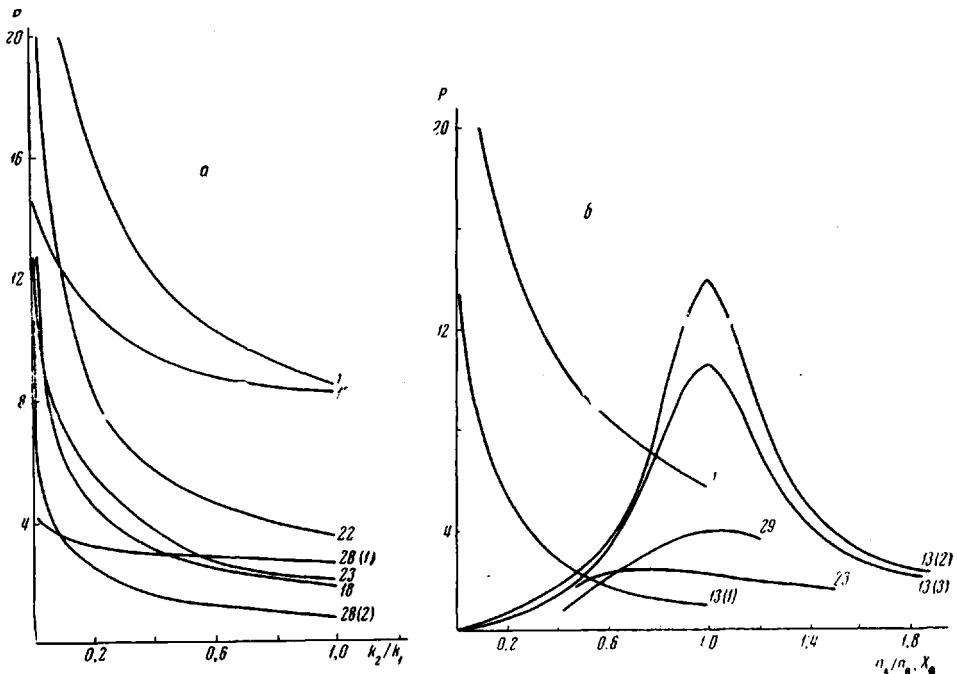


Рис. 2. Зависимость степени поликонденсации полимера от факторов, характеризующих относительную интенсивность реакций обрыва (степень поликонденсации выражена в единицах концентрации исходных реагентов):

а — от соотношения констант скоростей реакций обрыва и роста ( $k_2 / k_1$ ); б — от исходного количества монофункционального активного соединения  $X_0$  и исходного соотношения мономеров ( $n_A / n_B$ ). Условия расчета в тексте

$k_1 = k_2 = 1$ ;  $X_0 = 0,01$ ; система (13): (3) —  $n_A = 1$ ;  $k_1 = k_2 = 1$ ;  $X_0 = 0,05$ . Система (23):  $n_A = 1$ ;  $k_1 = k_2 = 1$ ; система (29):  $n_A = 1$ ;  $X_0 = 0,05$ ;  $k_1 = 1,0$ ;  $k_2 = k_3 = 0,5$ .

Из рис. 2 видно, что кривые зависимости степени поликонденсации от различных параметров не совпадают для ряда процессов. Так, зависимости  $P = f(k_2 / k_1)$  при одних и тех же значениях постоянных ( $X_0 = 0,1$ ;  $k_1 = 1$ ;  $n_A = n_B = 1$ ) различны для процессов, выражаемых схемами (1) и (13).

Наблюдается различие в зависимости  $P = f(X_0)$  для процессов (1) и (13) (см. рис. 2). Следовательно, зависимость молекулярного веса полимера (его степени поликонденсации) от ряда параметров синтеза: интенсивности побочных процессов ( $k_2 / k_1$ ), количества активного монофункционального соединения ( $X_0$ ) и, как будет показано далее, исходного соотношения мономеров ( $n_A / n_B$ ) отражает механизм поликонденсационного процесса и, следовательно, может при определенных условиях служить информацией о механизме таких процессов.

Для процессов поликонденсации, протекающих по механизму (13), т. е. взаимодействия двух бифункциональных соединений характерна также зависимость степени поликонденсации  $P$  от исходного соотношения мономеров ( $n_{A_0}/n_{B_0}$ ).

Из рис. 2 видно, что полимер имеет максимальный молекулярный вес при эквимолярном соотношении мономеров независимо от количества активного монофункционального соединения.

Отсюда следует важность определения молекулярных весов полимеров в различных условиях при синтезе их методом поликонденсации; особенно важно определение количества и природы концевых групп полимера. Определение концевых групп необходимо для определения молекулярного веса низкомолекулярного полимера, а в области низкомолекулярных продуктов можно получить наиболее надежную информацию о механизме процессов по указанным зависимостям, поскольку именно в области малых  $P$  исследуемый обрыв превалирует над другими, неизвестными обрывами.

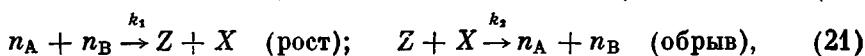
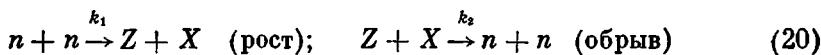
Не обратимые процессы поликонденсации с обрывом цепи на выделяющемся низкомолекулярном продукте. Многие процессы поликонденсации протекают с выделением побочных продуктов. Это является причиной того, что иногда ошибочно считают, что выделение побочных продуктов является особенностью, признаком процессов поликонденсации.

Необратимые процессы поликонденсации с обрывом цепи макромолекулы на выделяющемся низкомолекулярном продукте достаточно многочисленны. К ним могут быть отнесены: взаимодействие дихлорангидридов карбоновых кислот и диаминов с образованием полиамидов, взаимодействие бис-хлорформиатов и диаминов с образованием полиуретанов [9] и другие. Следует отметить, что при необратимых процессах поликонденсации влияние выделяющегося побочного продукта будет иное, чем при обратимых процессах поликонденсации.

При обратимых процессах поликонденсации типа

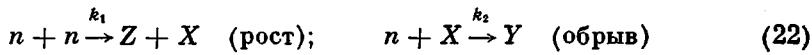


которые, аналогично предыдущим случаям, можно представить более развернутыми схемами



уменьшение молекулярного веса полимера за счет побочного низкомолекулярного продукта происходит вследствие обратимости реакций роста. Поэтому реакции обрыва при обратимых процессах поликонденсации называют иногда обменными деструктивными реакциями.

При аналогичных необратимых процессах поликонденсации



уменьшение молекулярного веса полимера за счет реакции с побочным продуктом происходит в результате протекания независимой (от реакций роста) реакции.

Уравнения для скоростей реакций процессов (22) и (23) запишутся в следующем виде:

$$v_p = k_1(n_0 - 2Z - Y)^2 \quad (24)$$

$$v_0 = k_2(n_0 - 2Z - Y)(Z - Y) \quad (25)$$

и соответственно

$$v_p = k_1(n_{A_0} - Z - Y)(n_B - Z) \quad (26)$$

$$v_0 = k_2(n_{A_0} - Z - Y)(Z - Y) \quad (27)$$

Уравнения (24) — (27) совместно с уравнениями, аналогичными (7) и (17), аналитически не решаются. Наиболее интересные зависимости молекулярного веса (степени поликонденсации) полимера от ряда параметров для случаев (22) и (23) необратимых процессов поликонденсации в сравнении с расчетами для аналогичных обратимых процессов поликонденсации даны на рис. 2.

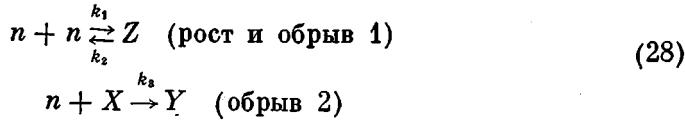
При анализе данных по обратимым и необратимым процессам поликонденсации, идущих с выделением побочных продуктов, можно сделать следующие выводы. Зависимость молекулярного веса полимера от факторов, определяющих интенсивность реакций обрыва, определяется механизмом процесса, в данном случае обратимостью или необратимостью реакций обрыва. Из рис. 2, а видно, что при одинаковой интенсивности побочного процесса (одно и то же значение  $k_2$ ) реакция обрыва за счет обратимости поликонденсации приводит к получению полимера с меньшим молекулярным весом, чем необратимая реакция побочного продукта с реакционным центром (функциональной группой) мономера.

Наблюдается обнаруженное ранее для случаев (1) и (13) различие зависимости степени поликонденсации от количества мономеров, принимающих участие в поликонденсации (сравни кривые для систем 22 и 23).

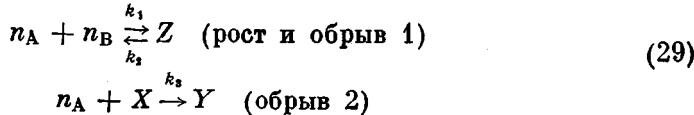
Для поликонденсации двух мономеров ( $n_A$  и  $n_B$ ), идущей с выделением побочного активного продукта по схеме (23), наблюдается интересная закономерность: при определенной интенсивности побочных реакций молекулярный вес продукта реакции максимален при неэквимолярном соотношении мономеров. Следовательно, наличие максимума молекулярного веса полимера при неэквимолярном соотношении мономеров может наблюдаться не только при диффузионном характере процесса, как это отмечалось ранее, но и при протекании поликонденсации в кинетической области (в случае сложного механизма процесса, подобного, например, схеме 23).

Обратимые процессы поликонденсации, включаяющие необратимые стадии. Можно полагать, что в ряде реальных случаев процесс поликонденсации может включать в себя как обратимые, так и необратимые стадии. Поэтому представляет интерес рассмотреть несколько случаев таких процессов.

Рассмотрим схему



и аналогичную схему поликонденсации двух мономеров



Эти схемы учитывают обрыв цепи макромолекулы как за счет обратимости реакций роста, так и за счет обрыва на активных примесях. Вероятно,

по такой схеме протекают процессы поликонденсации с образованием полипиromеллитимидов, т. е. поликонденсация диангидрида пиромеллитовой кислоты с диаминами в активных к диангидриду растворителях [8]. Скорости соответствующих реакций роста и обрыва для процессов, протекающих по схемам (28), выражаются уравнениями

$$v_p = k_1(n_0 - 2Z - Y)^2 - k_2 Z \quad (30)$$

$$v_o = k_3(n_0 - 2Z - Y)(X_0 - Y) \quad (31)$$

Для процессов, протекающих по схеме (29), имеем

$$v_p = k_1(n_{A_0} - Z - Y)(n_{B_0} - Z) - k_2 Z \quad (32)$$

$$v_o = k_3(n_{A_0} - Z - Y)(X_0 - Y) \quad (33)$$

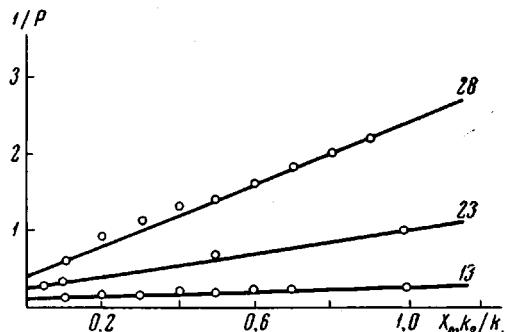


Рис. 3. Зависимость  $1/P$  от  $X_0$ ,  $k_2/k_1$  для процессов поликонденсации, протекающих по различным механизмам (системы 13, 23 и 28). Точки — расчет на ЭВМ «Раздан-2», сплошные линии — приближенное усреднение точек. Условия расчета см. в тексте

Решение этих систем уравнений совместно с выражениями для степени поликонденсации, аналогичными (17) и (7), представлено на рис. 2, из которого видно, что наличие необратимого обрыва изменяет зависимость  $P = f(k_2/k_1)$  при обратимом процессе поликонденсации (сравни кривые для системы (18) и (28)). Из того же рисунка видно, что наличие стадии необратимого обрыва наиболее сильно проявляется для обратимых процессов поликонденсации в случае образования более высокомолекулярных продуктов.

### Заключение

Из приведенных выше данных следует, что зависимости молекулярного веса (степени поликонденсации) полимера  $P$  от величин, характеризующих относительную интенсивность побочных процессов, количественно различны для процессов поликонденсации, протекающих по разным механизмам.

Однако проведенные расчеты для совершенно различных процессов поликонденсации показали, что, независимо от сложности и особенностей механизма этих процессов, ряд зависимостей качественно однотипен: резкая зависимость молекулярного веса от интенсивности побочных реакций ( $k_2/k_1, X_0$ ), характерная зависимость молекулярного веса полимера от исходного соотношения мономеров. Это является следствием общей особенности поликонденсационных процессов: биомолекулярности стадии роста макромолекул и гибели реакционных центров в результате реакции роста [5].

Анализ полученных данных показал, что представленные на рис. 2 кривые достаточно хорошо описываются прямой в координатах  $1/P = f(k_2/k_1, X)$  (рис. 3). Причем конкретная схема процесса поликонденсации, как это видно из рис. 3, наиболее существенно сказывается на тангенс угла наклона указанной прямой. Сказанное означает, что в ряде случаев можно пользоваться зависимостями  $P = f(1/X_0, 1/(k_2/k_1))$  и т. д.). Следовательно, появляется достаточно обоснованная возможность по зависимости  $P$  от величин, характеризующих относительную скорость реакций обрыва (т. е. от  $n_{A_0}/n_{B_0}, k_2/k_1, k_3/k_1, X_0$ ), делать некоторые выводы относительно механизма отдельных процессов поликонденсации.

С практической точки зрения наиболее удобно пользоваться зависимостью молекулярного веса (степени поликонденсации) от величин, наибо-

лее легко задаваемых экспериментатором: количества монофункциональной добавки  $X_0$  и исходного соотношения мономеров, которое для кинетической области можно отождествить с отношением  $n_{A_0} / n_{B_0}$ . Установление механизма процесса по зависимости степени поликонденсации  $P$  от соотношения констант скоростей стадий поликонденсационного процесса ( $k_2 / k_1$ ,  $k_3 / k_1$ ) более сложно, поскольку требует проведения дополнительных сложных экспериментов по определению этих величин.

## Выводы

Рассмотрены различные схемы необратимых процессов поликонденсации. Показано, что зависимость молекулярного веса (степени поликонденсации) от факторов, характеризующих относительную интенсивность побочных процессов, имеет различный количественный характер в зависимости от механизма процесса.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
3 VI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1968.
2. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., A182, 127, 1938.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1959.
4. T. S. Lee, Technique of Organic Chemistry, v. VII, p. 2, Interscience Publ., New York — London — Sydney, 1956.
5. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
6. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 127.
7. P. W. Morgan, Condensation Polymer: By Interfacial and Low Temperature Method, New York, Intersci., Publ., 1965.
8. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, Высокомолек. соед., Б11, 223, 1969.

---

## MOLECULAR WEIGHT OF THE POLYMERS AT IRREVERSIBLE POLYCONDENSATION

*L. B. Sokolov, Yu. V. Sharikov, R. P. Kotlova*

### Summary

Different schemes of the irreversible processes of polycondensation have been considered and by means of computer calculations the curves correlating degree of polycondensation with the parameters of chain termination have been drawn. The mechanism of propagation and termination effects the shape of the curves.

---