

и «заготовок» сферолитов в расплаве ПЭ [7]. Постепенный переход от радиально-фибрillлярных сферолитов к кольцевым и изменение ширины колец, связанное с закручиванием ламелей [6], а также образование при очень медленном охлаждении надмолекулярных структур, не дающих малтийских крестов, свидетельствуют об изменении самого процесса кристаллизации имеющейся в расплаве заготовки сферолита с изменением скорости охлаждения.

### Выводы

1. У образцов полиэтиленов (ПЭ), отличающихся высокомолекулярным хвостом молекулярно-весового распределения, но имеющих одинаковый низкомолекулярный хвост, обнаружено существенное различие в образующихся при охлаждении из расплава надмолекулярных структурах. При закалке ПЭ, имеющего более короткий высокомолекулярный хвост, образуются крупные четкие сферолиты, а при медленном охлаждении — мелкие надмолекулярные образования. В ПЭ, содержащем значительное количество молекул с молекулярным весом более 300 000—400 000, наблюдается обратная картина.

2. Обнаружены различия в надмолекулярных структурах, образующихся при закалке расплава ПЭ, от различных температур.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
3 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

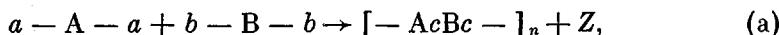
1. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 1702, 1963.
2. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 25, 174, 1963.
3. А. Н. Карасев, И. Н. Андреева, Н. М. Домарева, К. И. Косматых, М. Г. Карасева, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., А12, 1127, 1970.
4. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 329, 1969.
5. Г. М. Кондратьев, Регулярный тепловой режим, Гостехиздат, гл. 1, 1954.
6. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», гл. IV, 1968.
7. То же, Дополнения 1, 6.

УДК 541.64

## ОБ ОДНОМ ОСОБОМ ВИДЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

*Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, М. И. Федотова*

При рассмотрении поликонденсации двух бифункциональных мономеров, протекающей по общей схеме



где  $c$  — образовавшаяся связующая группа,  $Z$  — побочный продукт, ранее принимали равную и неизменную реакционноспособность функциональных групп в каждом из мономеров [1]. При таком подходе зависимость средней степени поликонденсации  $\bar{n}$  от степени завершенности процесса  $x$  (глубины превращения функциональных групп) выражается уравнением

$$\bar{n} \cong 1 / (1 - x) \quad (1)$$

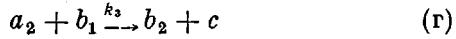
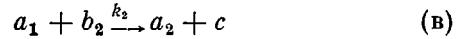
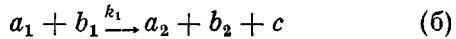
Уравнение, связывающее среднюю степень поликонденсации с избытком одного из мономеров  $q$ , имеет вид

$$\bar{n} = (q + 1) / (q - 1) \quad (2)$$

Эти уравнения можно считать лишь первым приближением в рассмотрении сложных поликонденсационных процессов вследствие отмеченных допущений по реакционноспособности функциональных групп мономеров.

В настоящей работе исследовано влияние изменения активности функциональных групп мономеров на основные закономерности поликонденсации.

Рассмотрим поликонденсацию двух мономеров  $a_1 - A - a_1$  и  $b_1 - B - b_1$ , протекающую по следующей схеме:



где  $a_1, b_1$  — первичные,  $a_2, b_2$  — вторичные функциональные группы мономеров А и В,  $c$  — образовавшаяся связующая группа.

Схема реакций (б — д) описывает часто встречающийся случай, когда в мономерах до начала процесса функциональные группы неразличимы, а после взаимодействия одной из групп вторая изменяет свою реакционноспособность. Это изменение реакционноспособности в схеме обозначается как появление вторичных групп  $a_2$  и  $b_2$  мономеров А и В.

К таким мономерам относятся все бифункциональные мономеры ароматического ряда и алифатические мономеры с числом  $\text{CH}_2$ -групп между функциональными группами менее шести [2].

Соответствующая схеме реакций (б — д) система дифференциальных уравнений скоростей реакций имеет вид

$$-\frac{da_1}{d\tau} = k_1 [a_1] [b_1] + k_2 [a_1] [b_2] \quad (3)$$

$$-\frac{da_2}{d\tau} = k_3 [a_2] [b_1] + k_4 [a_2] [b_2] - k_1 [a_1] [b_1] - k_2 [a_1] [b_2] \quad (4)$$

$$-\frac{db_1}{d\tau} = k_1 [a_1] [b_1] + k_3 [a_2] [b_1] \quad (5)$$

$$-\frac{db_2}{d\tau} = k_2 [a_1] [b_2] + k_4 [a_2] [b_2] - k_1 [a_1] [b_1] - k_3 [a_2] [b_1], \quad (6)$$

где  $\tau$  — время.

Система этих дифференциальных уравнений была численно решена методом Рунге — Кутта с модификацией Мерселя на электронной вычислительной машине «Раздан-2» при выбранных значениях констант скоростей реакций (б — д) и следующих начальных условиях:  $\tau = 0; a_1^0$  и  $b_1^0 = 0,3 \text{ моль/л}; b_2$  и  $a_2 = 0$ .

Из найденных значений  $a_1, b_1; a_2$  и  $b_2$  рассчитывали степень превращения функциональных групп  $x$  и среднюю степень поликонденсации  $n$  по уравнениям

$$x = \frac{a_1^0 - a_1 - a_2}{a_1^0} \quad (7)$$

$$\bar{n} = \frac{a_1^0 - a_1 + b_1^0 - b_1}{a_2 + b_2} \quad (8)$$

Рассчитанные таким образом зависимости средней степени поликонденсации от степени превращения функциональных групп при некоторых значениях констант скоростей реакций (б — д) представлены на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что при значениях отношения констант скорости вторичной группы к константе скорости первичной группы  $k_2/k_1; k_3/k_1$ , меньших или равных единице, сохраняется классический характер зависимости  $\bar{n} = f(x)$  (рассчитанные нами кривые практически совпадают с

зависимостью  $\bar{n} = 1 / (1 - x)$ ). При отношениях  $k_2/k_1$ ;  $k_3/k_1$ , больших единицы, кривые зависимости степени поликонденсации от глубины процесса лежат выше кривой  $\bar{n} = 1 / (1 - x)$ . Причем, чем больше это отношение, т. е. чем более активна вторичная группа по отношению к первичной, тем большая степень поликонденсации наблюдается при одной и той же глубине превращения мономера.

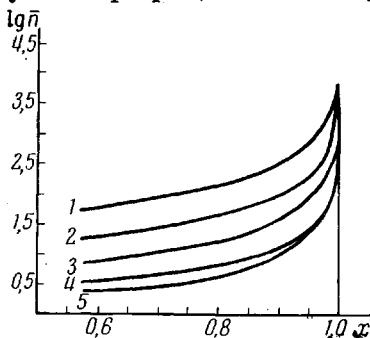


Рис. 1. Влияние величин констант скоростей реакций первичных и вторичных групп мономеров на зависимость степени поликонденсации полимера  $\bar{n}$  от степени превращения  $x$ :

1 —  $k_1 = 10$ ; 2 —  $k_1 = 100$ ; 3 —  $k_2 = 1000$  при  $k_2 = k_3 = \frac{1}{2}k_4 = 10^4$ ; 4 —  $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 10^4$  л/моль · сек; 5 — соответствует значениям  $k_1 = 10^4 - 10^6$  при  $k_2 = k_3 = 2k_4 = 10^3$  л/моль · сек и формуле  $n = 1/(1 - x)$

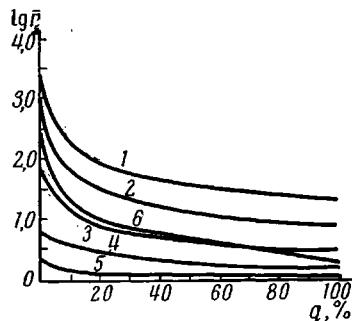


Рис. 2. Влияние величин констант скоростей реакций первичных и вторичных групп мономеров на зависимость степени поликонденсации полимера  $\bar{n}$  от избытка одного из мономеров  $q$ :

1 —  $k_1 = 100$ ; 2 —  $k_1 = 1000$  при  $k_2 = k_3 = \frac{1}{2}k_4 = 10^4$  л/моль · сек; 3 —  $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 10^4$  л/моль · сек; 4 —  $k_1 = 10^4$ ; 5 —  $k_1 = 10^5$  при  $k_2 = k_3 = 2k_4 = 10^3$  л/моль · сек; 6 — по уравнению

$$n = (q + 1)/(q - 1)$$

При этом становится возможным получение высокомолекулярного продукта при сравнительно малой глубине превращения. Так, если для «обычной» поликонденсации  $n = 100$  при глубине 99%, то при значениях констант скоростей реакций  $k_1 = 10$ ;  $k_2 = k_3 = 10^4$  и  $k_4 = 2 \cdot 10^4$  л/моль · сек, т. е. при  $k_2/k_1 = k_3/k_1 = 1000$  та же степень поликонденсации достигается при глубине превращения 75%.

Из рис. 1 следует также, что значение  $\bar{n} = 1 / (1 - x)$  (уравнение (1)) для поликонденсации мономеров с неизменной активностью функциональных групп следует считать приближенным (кривые 4 и 5 не совпадают).

Аналогичное указанному выше влияние констант скоростей реакции вторичных групп наблюдается при исследовании зависимости степень поликонденсации — избыток одного из мономеров (рис. 2). Эта зависимость была рассчитана для степени превращения функциональных групп мономера, взятого в недостатке, равной 99,6—99,8%.

Из рис. 2 видно, что при увеличении активности вторичных групп мономеров возможно получение высокомолекулярного полимера при неэквимолярном соотношении мономеров. Так, полимер со степенью поликонденсации 100 может быть получен при 20%-ном избытке одного из мономеров при  $k_1 = 10^2$ ;  $k_2 = k_3 = 10^4$ ; и  $k_4 = 2 \cdot 10^4$  л/моль · сек, т. е.  $k_2/k_1 = k_3/k_1 = 100$ . В то время как из соотношения  $\bar{n} = (q + 1)/(q - 1)$  следует, что для степени поликонденсации 100 возможен избыток менее 1% (расхождение кривых 3 и 6 на рис. 2 следует объяснить тем, что расчет кривой 3 проводили на глубину 99,6%, в то время как расчет по уравнению (1) (кривая 6) справедлив для 100%-ного превращения функциональных групп).

Из рис. 2 видно также, что применение мономеров с отношением  $k_2/k_1$ ,  $k_3/k_1 < 1$ , т. е. с пониженной активностью вторичных групп, приводит к получению низкомолекулярных продуктов при глубине превращения функциональных групп меньше 100%.

Таким образом, рассматривая приведенные выше результаты, можно отметить, что при большей активности вторичных групп (по сравнению с первичными) процесс поликонденсации практически лишен тех особенностей, которые вызывают значительные трудности в практическом его осуществлении: необходимости точно эквимолярного соотношения мономеров и проведения процесса на большую глубину. Можно полагать, что указанное изменение активности функциональных групп мономера благоприятно скажется также на молекулярно-весовом распределении полимера.

В связи с этим большое значение имеет подбор пар мономеров, у которых вторичные группы активнее первичных. В литературе отсутствуют четкие указания на процессы поликонденсации с участием такого типа мономеров. Однако по некоторым косвенным данным можно предположить, что ряд процессов поликонденсации протекает по рассмотренному здесь особому механизму, обусловленному большей активностью вторичных групп мономеров. К таким процессам можно отнести поликонденсацию некоторых солей *n*-галоидтиофенолов [3], видимо, пищеразина с себациндиоксидом [4] и некоторые другие [5].

Нам представляется, что поиски мономеров описываемого типа и исследование их поликонденсации является важной задачей синтетической химии полимеров.

Из приведенных данных видно, что процессы, описываемые схемой (б — д), т. е. типично поликонденсационные процессы при  $k_2/k_1$  и  $k_3/k_1 \geq 1$  принимают черты, характерные для полимеризационных процессов: получение высокомолекулярных полимеров становится возможным при малой глубине проведения процесса и неэквимолярном соотношении исходных мономеров. Это позволяет допустить, что целый ряд различий поликонденсационных и полимеризационных процессов носит лишь количественный характер.

В заключение отметим, что изложенная постановка вопроса не имеет ничего общего с многочисленными попытками учесть зависимость реакционноспособности концевой группы от длины цепи растущей макромолекулы, поскольку в данном случае вторичные (в том числе концевые) группы имеют определенную и одинаковую реакционноспособность независимо от длины присоединенной к ней растущей макромолекулы.

### Выводы

1. Расчетом показано, что различие в величинах констант скоростей реакций первичных и вторичных групп бифункционального мономера оказывает существенное влияние на характер зависимости молекулярного веса (степени поликонденсации) от глубины проведения процесса и исходного соотношения мономеров.

2. Расчетом показано, что поликонденсация мономеров, у которых вторичные группы активнее первичных, имеет ряд особенностей, сближающих ее с полимеризационными процессами.

Научно-исследовательский институт  
синтетических смол

Поступила в редакцию  
13 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
- А. Альберт, Е. Сержент, Константы диссоциации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964.
- E. G. Vandenberg, C. G. Overberger, Science, 141, 176, 1963.
- G. H. Bradbury, B. J. Cronford, A. N. Hambley, Trans. Faraday Soc., 64, 1337, 1968.
- N. Joda, High Polymer Japan, 15, 2, 1966.