

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ  
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВЮ. М. Васильева, Л. В. Дубровина, С. А. Павлова,  
В. В. Коршак

Известно, что свойства линейных и разветвленных макромолекул одинакового химического состава и молекулярного веса могут значительно отличаться. Эти отличия могут проявляться в процессе эксплуатации. Поэтому изучение свойств полимеров с различным характером ветвления и степенью ветвленности имеет практическое значение. Причины возникновения разветвленных макромолекул могут быть разные: термические и термоокислительные процессы, протекающие как в условиях формирования и эксплуатации изделий, так и в условиях синтеза, например при высокотемпературной поликонденсации, наличии примесей и т. п. Однако процессы изменения молекулярно-весовых характеристик полимеров, сопровождающие образование разветвленных макромолекул, очевидно, подчиняются общим закономерностям.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий синтеза на молекулярно-весовые характеристики разветвленных продуктов поликонденсации. В качестве объекта исследования были выбраны полиарилаты, синтезированные высокотемпературной поликонденсацией по методике [1]. Известно, что в условиях высокотемпературной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с гидроксилсодержащими мономерами протекают обменные реакции по эфирным связям и между эфирными связями и гидроксильными группами [2, 3]. Таким образом исследованный нами процесс образования разветвленных полиарилатов относится к числу тех, в которых образование макромолекул сопровождается реакциями обмена.

Разветвленные полиарилаты были синтезированы высокотемпературной поликонденсацией по методике [1]. Смесь исходных компонентов — хлорангидрид терефталевой кислоты (В — В), 3,3-бис-(4-оксифенил) фталид (А — А), 2-β-окситил-3,3-бис-(4-оксифенил) фталимидин (А ⊥ А) — подбирали таким образом, чтобы один тип функциональных групп был в избытке (гидроксильные группы А) при определенном мольном соотношении между А ⊥ А и В — В ( $m : n_B = \gamma$ ), где  $m$  и  $n_B$  — доля трифункционального гидроксилсодержащего и бифункционального компонента соответственно. Это дало возможность варьировать среднюю длину ветвей  $\bar{X}_n$  между центрами ветвления  $m$  и получить полностью или частично растворимые полимеры [4].

Молекулярный вес определяли методом рассеяния света на фотогониодиффузомере фирмы «Sofica». Инкремент показателя преломления при  $\lambda$  5461 Å в диоксане  $dn/dc$  равен 0,21. Характеристическую вязкость измеряли в тетрагидрофуране в вискозиметре с «висячим» уровнем.

Теория образования хаотически разветвленных макромолекул при поликонденсации мономеров с функциональностью больше двух была разработана Флори [5]. В основу ее было положено предположение о независимости реакционной способности функциональных групп от степени полимеризации и от степени ветвленности. Кроме того, предполагается отсутствие внутримолекулярных реакций между концевыми группами ветвей, ведущих к замыканию циклов. Результатом такого рассмотрения процесса образования разветвленных макромолекул явилось установление строгой количественной связи между составом и функциональностью исходных компонентов реакции и критической точкой гелеобразования, т. е. той степенью завершенности реакции, при которой вероятность включения ветвящего компонента в «бесконечную» цепь больше, чем вероятность включения в «отдельные» макромолекулы.

Однако ряд авторов [6—8] обнаружили в некоторых случаях более или менее существенные отклонения от полученных закономерностей. На примере алкидных смол [9] было показано, что макромолекулы с бесконечной цепью образуются уже до критической точки гелеобразования; эти молекулы (микродель) диспергированы в непрерывной фазе полимера с низким молекулярным весом, и гидроксильные груп-

пы, заключенные в частицах микрогеля, не участвуют в реакции этерификации. Авторы сделали вывод о том, что в процессе образования разветвленных макромолекул могут возникнуть условия, способствующие исключению части функциональных групп из участия в поликонденсации, т. е. происходит нарушение принципа независимости реакционной способности функциональных групп от молекулярного веса за счет так называемого «фазового разделения» области внутри микрогеля от остальной реакционной системы.

С другой стороны, согласно экспериментальным данным для других продуктов поликонденсации [4, 10], тот факт, что при определенном соотношении би- и трифункциональных компонентов реакция высокотемпературной поликонденсации приводит к образованию бесконечной полимерной сетки, остается бесспорным.

**Характеристика разветвленных полиарилатов, синтезированных в соволе и  $\alpha$ -хлорнафталине**

Опыт, №	Продолжительность синтеза, часы	Выход, %		$[\eta]$ , д.л./г	$\bar{M}_w$	$\eta$	$\bar{M}_\beta$	$K_H$
		полимер	гель					
$\gamma = 0,3$								
1	0,33	8,0	13,1	0,156	82 500	105	400	0,72
2	0,67	21,6	24,6	0,131	15 500	18	400	1,84
3	1,00	24,8	20,5	0,172	34 600	29	590	0,44
4	1,50	44,7	1,1	0,199	68 200	51	660	0,32
5	10,00	51,2	1,0	0,232	85 000	47	890	0,27
6	0,33	5,8	30,0	0,162	47 600	54	480	1,14
7	0,50	11,2	32,8	0,187	88 900	80	550	0,54
8	0,75	14,8	37,4	0,186	100 300	98	510	0,92
9	1,50	8,0	45,0	0,116	14 100	22	313	2,60
10	4,00	38,1	26,6	0,195	74 100	60	610	0,53
11	6,00	50,9	16,9	0,209	89 100	72	615	0,82
12	10,00	67,7	7,1	0,225	109 500	73	745	0,55
13	0,33	50,5	30,0	0,143	21 000	24	438	0,80
14	0,67	52,3	13,0	0,140	27 400	35	356	1,05
15	1,00	59,5	7,0	0,141	35 500	48	366	1,07
16	1,50	66,3	4,3	0,166	—	—	—	0,86
17	4,00	67,2	4,4	0,178	46 000	39	582	0,54
18	6,00	72,2	0,6	0,187	53 700	43	617	0,32
19	10,00	75,0	0,6	0,197	56 000	40	690	0,15
20	*	29,0	24,0	0,189	72 800	64	564	0,50
21	0,33	24,2	32,0	0,240	82 500	44	926	0,59
22	0,67	27,3	30,9	0,132	61 400	76	401	0,66
23	1,50	31,1	29,9	0,187	53 000	70	538	0,97
24	10,00	66,8	5,1	0,230	95 100	77	613	0,13
$\gamma = 0,1$								
25	0,33	27,7	6,0	0,118	11 200	15	360	0,58
26	0,67	34,3	14,6	0,100	3 800	3	540	1,00
27	1,00	52,5	13,2	0,131	8 700	7	580	0,99
28	1,50	65,4	3,9	0,152	13 500	10	640	0,43
29	4,00	76,8	1,1	0,168	14 500	7	965	0,57
30	10,00	79,6	0,5	0,187	16 000	7	1140	0,49

\* Полимер выделен после прогревания при 200° в течение 20 мин.

Примечание. Опыты 1—12 и 25—30 — проведены в соволе; 13—24 — в  $\alpha$ -хлорнафталине при концентрации 0,2 (опыты 1—5, 13—19 и 25—30) и 2 моль/л (опыты 6—12 и 20—24).

В большинстве экспериментальных работ при исследовании образования разветвленных продуктов поликонденсации ограничивались исследованием влияния тех или иных факторов на критическую степень завершенности реакции, для чего состав исходных компонентов реакции обычно подбирали таким образом, чтобы функциональные группы были в эквивалентных отношениях. Наблюдаемые небольшие отклонения от теории обычно приписывали тому [11], что теория не учитывает влияния внутримолекулярных реакций между концевыми функциональными группами.

В нашей работе соответствующий выбор избытка функциональных групп одного сорта (гидроксильных) позволил регулировать число непрореагировавших концевых групп в конце реакции (т. е. формально «сте-

пень завершенности реакции») и практически исключить вероятность влияния внутримолекулярных реакций между концевыми группами на поздних стадиях процесса.

Таким образом, оказалось возможным проследить изменение молекулярно-весовых характеристик, выхода полимера и геля на разных стадиях поликонденсации, в том числе и вблизи точки гелеобразования.

Оказалось, что при значительном содержании трифункционального компонента ( $m:n_B:n_A = 0,3:1:1$ ) и избытке гидроксильных групп, равном  $(3m + 2n_A) / (2n_B - 1) \cdot 100$  (%), в начале поликонденсации наблюдается образование геля (опыт 2, таблица) в заметно меньшем количестве, чем следует из соотношения Флори [5]

$$\kappa = 1 - \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^3},$$

где  $\kappa$  — весовая доля геля:  $\kappa_{\text{эксп}} = 0,246$ ,  $\kappa_{\text{теорет}} = 0,358$ ;  $\alpha$  — коэффициент разветвленности Флори.

Заниженное значение  $\kappa_{\text{эксп}}$  можно до некоторой степени объяснить реакциями обмена, которые имеют место с самого начала поликонденсации наряду с реакциями по функциональным группам. В нашем случае общую картину процесса образования разветвленных макромолекул можно представить следующим образом: начальный рост макромолекул происходит за счет конденсации хлорангидридных групп (В) с гидроксильными (А) три- или бифункционального мономеров. Так как «суммарная реакционная способность» первого в полтора раза больше, то следовательно вероятность включения в макромолекулу трифункционального мономера при прочих равных условиях больше, чем бифункционального. Начальный процесс поликонденсации характеризуется нарастанием суммарной реакционной способности макромолекулы, так как по мере увеличения числа узлов ветвления в макромолекуле пропорционально растет число концевых функциональных групп ( $\nu = 2m + 1$ ). Следствием этого должно быть резкое увеличение молекулярного веса до гелеобразования, что подтверждается экспериментом. На рис. 1, А четко видно возрастание  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$  и параметров ветвленности в начальный период реакции. По мере увеличения содержания геля в реакционной смеси эти параметры для растворимой части продукта поликонденсации уменьшаются и максимум точки гелеобразования совпадает с минимумом  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w$ . В ходе дальнейшей поликонденсации наблюдается почти полное исчезновение геля в результате обменных реакций, эффективность которых очевидно должна возрастать по мере увеличения числа функциональных связей в макромолекуле, т. е. пропорционально степени полимеризации макромолекул. В процессе исчезновения геля происходит увеличение  $\bar{M}_w$  и  $[\eta]$  растворимой части полимера (рис. 1). Возрастание  $\bar{M}_w$  происходит и после исчезновения геля, но в значительно меньшей степени. По-видимому, это увеличение связано с ростом линейных участков между центрами ветвления за счет обменных межмолекулярных реакций. Последнее предположение подтверждается увеличением  $[\eta]$  и длины ветвей ( $\bar{M}_p$ ) (таблица) и выхода полимера (рис. 1).

Так как в нашем случае в реакционной смеси постоянно находится избыток функциональных групп (А), то обменные реакции, вероятно, в большей степени происходят по гидроксильным концевым группам и функциональным связям. Для выяснения роли такого процесса проведены следующие эксперименты. Гель, образовавшийся в момент максимального гелеобразования, выделяли из реакционной среды, многократно экстрагировали последовательно хлороформом, тетрагидрофураном, хлороформом до полного удаления растворимой части. Затем навески геля, высушенного до постоянного веса, помещали в две реакционные пробирки, в одной из которых находился чистый гель с растворителем, а в другой к гелю кроме растворителя добавили определенное количество мономера А—А. Обе пробир-

ки прогревали при 220° в течение 6 час. в токе аргона (т. е. в условиях синтеза). По окончании прогревания содержимое пробирок анализировали на содержание геля и растворимой части. Гель в свою очередь экстрагировали и определяли степень набухания.

При прогревании в течение 6 час. в присутствии гидроксилсодержащего мономера наблюдали заметное разрушение геля. В тех же условиях, но без добавки мономера, гель не изменяется.

Чтобы проследить влияние условий синтеза на процесс поликонденсации и молекулярно-весовые характеристики разветвленных полиарилатов были синтезированы полимеры: 1) при изменении концентрации реакционной смеси, 2) в различных растворителях, 3) при изменении количества трифункционального компонента. Сопоставление данных для полимеров,

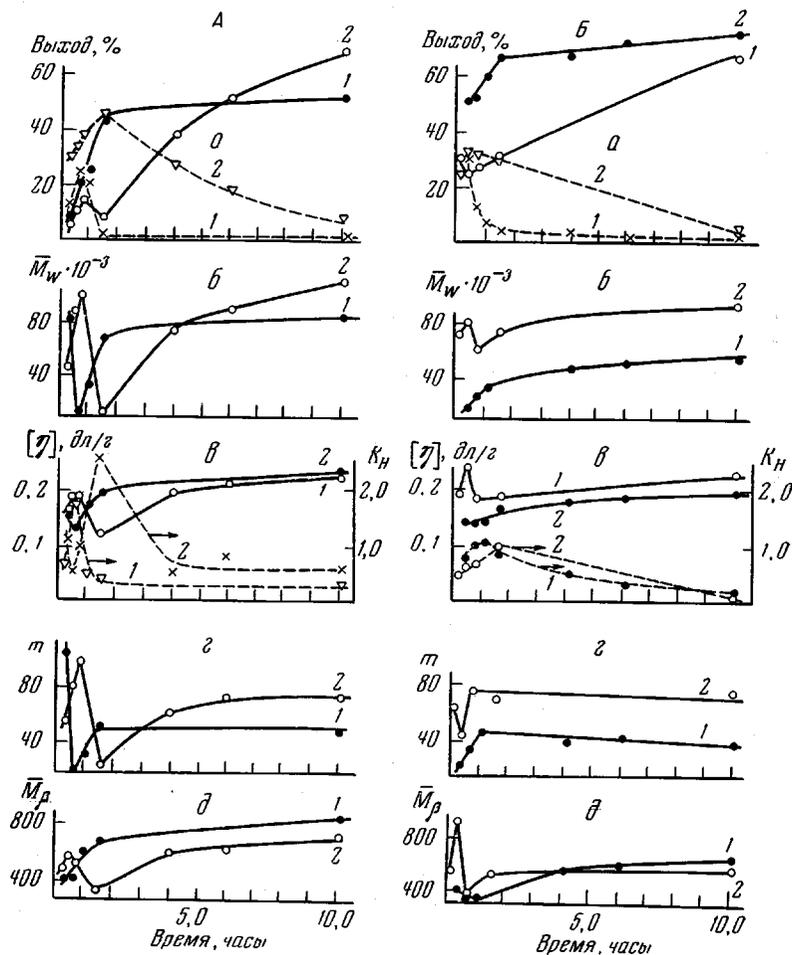


Рис. 1. Изменение выхода (а) и молекулярно-весовых характеристик (б — д) разветвленных полиарилатов в процессе синтеза при  $\gamma = 0,3$  в соволе (А) и в  $\alpha$ -хлорнафталине (В) при  $c = 0,2$  (1) и 2,0 моль/л (2). Выход геля (а) и изменение константы Хаггинса  $K_H$  (в) даны пунктиром

синтезированных при концентрациях мономеров 2 и 0,2 моль/л (рис. 1) показало, что при большей концентрации процесс роста макромолекул проходит до больших глубин как в начальной стадии (по выходу геля), так и в конце реакции (по величине  $\bar{M}_w$  и выходу полимера). Но в то же время необходимо отметить, что все изменения в характеристиках полимеров с уменьшением концентрации происходят при меньшей продолжительности

реакции, и следовательно, равновесие достигается быстрее, что, очевидно, связано с большей легкостью протекания обменных реакций.

На ход процесса поликонденсации, очевидно, немалое влияние оказывает природа растворителя, в котором ведется синтез. В таблице приведены также результаты анализа полиарилатов, синтезированных в более полярном растворителе —  $\alpha$ -хлорнафталине. В этом случае экстремумы на кривых (рис. 1, Б) более четко выражены, и предельные молекулярные веса через 10 час. после начала реакции достигают больших значений по сравнению с полимерами, синтезированными в менее полярном растворителе — соволе (рис. 1, А).

Кроме того, следует отметить, что в более полярном  $\alpha$ -хлорнафталине увеличивается скорость элементарных реакций, и последний способствует более раннему установлению равновесия (рис. 1, Б). Этот факт до некоторой степени можно объяснить облегчением нуклеофильной атаки на карбонильную группу в среде полярного растворителя [12]. Скорость процесса образования разветвленного полимера в  $\alpha$ -хлорнафталине увеличивается настолько, что гелеобразование наступает задолго до достижения реакционной массой температуры синтеза —  $220^\circ$ . Так (опыт 20, таблица) полимер со значительным содержанием геля выделен при  $200^\circ$ , т. е. при температуре предварительного прогрева реакционной массы по методике [1]. Параметры ветвленности, например, длина ветви для рассмотренных случаев практически одинакова, хотя при меньших концентрациях и заметно некоторое увеличение  $\bar{M}_v$  для конечного продукта реакции. Для оценки влияния количества трифункционального компонента на ход процесса поликонденсации был синтезирован ряд полимеров (таблица) при  $\gamma = 0,1$ .

Исследование влияния количества трифункционального компонента на ход процесса поликонденсации и молекулярно-весовые характеристики получаемых разветвленных полимеров показало аналогичные зависимости при  $\gamma = 0,1$  и  $0,3$  (рис. 2). Однако в случае  $\gamma = 0,1$  полимер имеет значительно меньший молекулярный вес и степень ветвленности при большем выходе полимера.

Таким образом, на выход, величину молекулярного веса и длину ветвей конечного продукта поликонденсации в первую очередь оказывает влияние относительное содержание ветвящего (в нашем случае трехфункционального) компонента. Другие факторы, такие как концентрация исходных мономеров и природа растворителя, существенно сказываются лишь на характере изменения этих параметров в процессе получения равновесного продукта и в меньшей степени влияют на конечные параметры продукта.

Точки максимального гелеобразования наоборот не зависят от соотношения исходных компонентов (на рис. 1, А и на рис. 2 при  $\gamma = 0,1$  и  $0,3$  эта точка наступает через 40 мин. после начала поликонденсации), но зависят от природы растворителя и концентрации исходных компонентов в реакционной смеси (в соволе при  $\gamma = 0,3$  и  $c = 0,2$  моль/л максимум гелеобразования наступает через 40 мин., а при  $c = 2$  моль/л — через 1,5 часа после начала реакции), что указывает на кинетическую природу явления гелеобразования в рассмотренном нами процессе.

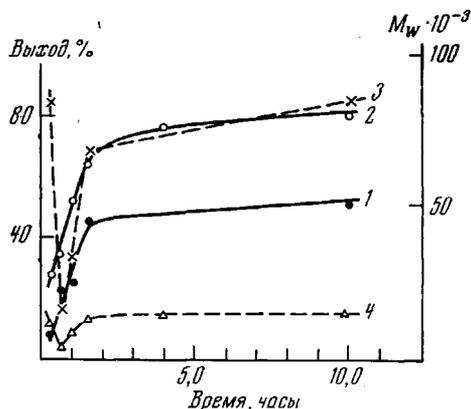


Рис. 2. Изменение  $\bar{M}_v$  (3, 4) и выхода разветвленных полиарилатов (1, 2) в процессе синтеза в соволе при  $c = 0,2$  моль/л и  $\gamma = 0,1$  (2, 4) и  $0,3$  (1, 3)

## Выводы

1. Получены образцы разветвленного полиарилата на основе хлорангидрида терефталевой кислоты, 2-фенил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталида и 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимида при неэквивалентном соотношении функциональных групп, исследован процесс его образования во времени и установлено, что образование растворимого полимера идет через стадию гелеобразования.

2. Определены молекулярно-весовые характеристики и параметры разветвленности полученных образцов.

3. Показано, что природа растворителя оказывает существенное влияние на скорость процесса образования растворимого разветвленного полиарилата: более полярный растворитель ускоряет процесс.

4. Показано, что увеличение концентрации исходных компонентов в реакционной смеси приводит к уменьшению скорости процесса и замедлению установления поликонденсационного равновесия.

5. Установлено, что уменьшение содержания трифункционального компонента в реакционной смеси приводит к уменьшению молекулярного веса и увеличению выхода полимера.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13 I 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, **8**, 1965, 1966.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Гетероцепные полиэфиры*, Изд-во АН СССР, 1958.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, *Синтетические гетероцепные полиамиды*, Изд-во АН СССР, 1962.
4. Л. В. Дубровина, *Диссертация*, 1966.
5. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
6. D. H. Solomon, J. J. Horwood, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1893, 1966.
7. D. H. Solomon, J. J. Horwood, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 981, 1966.
8. E. D. Bobalek, E. R. Moore, S. S. Levy, C. C. Lee, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 625, 1964.
9. D. H. Solomon, B. C. Loft, J. D. Swift, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1593, 1967.
10. G. M. Burnett, *Mechanism of Polymer Reactions*, N. Y., 1954.
11. M. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **22**, 640, 1954.
12. А. Дж. Паркер, *Успехи химии*, **32**, 1282, 1963.

## EFFECT OF THE POLYCONDENSATION CONDITIONS ON THE CHARACTERISTICS OF BRANCHED POLYARYLATES

*Yu. M. Vasil'eva, L. B. Dubrovina, S. A. Pavlova,  
V. V. Korshak*

### Summary

A study has been made of the effect of the high-temperature polycondensation conditions: solvent nature, starting components concentration in the reaction mixture and amount of trifunctional monomer on the formation of branched polyarylates based on terephthalic acid dichloride, 2-phenyl-3,3-bis-(4-hydroxyphenyl)phthalide and 2-β-hydroxyethyl-3,3-bis-(4-hydroxyphenyl)phthalimidine and on the properties of the polymers obtained.