

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 4

УДК 541.64:542.954:539.199

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫЕ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИ-(*m*-ФЕНИЛЕН)ИЗОФТАЛАМИДА
ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

И. К. Некрасов, Т. В. Кудим, Л. Б. Соколов

За последние годы очень большое распространение получил метод неравновесной (необратимой) поликонденсации [1—3]. Этим способом получают некоторые классы полимеров (например, полиамиды, полиуретаны, полиилилаты и др.), обладающих специальными свойствами.

Изучение молекулярно-весовых распределений (МВР) продуктов поликонденсации позволяет глубже понять механизм поликонденсации, выбрать среди различных вариантов синтеза наиболее подходящий с точки зрения типа и ширины получаемого при этом МВР.

В настоящей работе методом скоростной седиментации на ультрацентрифуге определяли МВР поли-(*m*-фенилен)изофталамида (ПФИФА), полученного эмульсионной поликонденсацией [2] *m*-фенилендиамина (ФДА) и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК) в системе тетрагидрофуран (ТГФ) — вода — Na_2CO_3 [4]. Изучено влияние на МВР следующих факторов: продолжительность синтеза, стехиометрическое соотношение и чистота мономеров, скорость перемешивания и способ смешения мономеров.

Определение МВР ПФИФА методом скоростной седиментации в диметилформамиде (ДМФА). Седиментационные опыты проводили на ультрацентрифуге МОМ G-100, оснащенной оптикой Филпота — Свенсона, при 50 000 об/мин. Влияние диффузии на кривые распределения коэффициентов седиментации образцов ПФИФА устранили обычным образом [5]: экстраполяцией к бесконечному времени $1/t \rightarrow 0$. Поправка на давление оказалась для исследованных образцов ПФИФА незначительной и не вводилась.

Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации, приводящая к сужению («автосжатию») границы, может быть учтена следующим образом. По-видимому, можно считать достаточно хорошо установленным [5, 6], что обострение границы при седиментации происходит в результате гидродинамического взаимодействия макромолекул, а не вследствие различия локальных концентраций вдоль границы, и уравнение

$$S = \frac{S_0}{1 + k_s c} \quad (1)$$

(S_0 — коэффициент седиментации при бесконечном разбавлении, c — исходная концентрация полимера) справедливо не только для гомодисперсных полимеров, но и для «фракций», седиментирующих в ансамбле гетерогенного образца. Зависимости $k_s = k_s(M)$ или $k_s = k_s(S_0)$ (M — молекулярный вес) можно определить следующим образом. Как уже было показано [7], для ПФИФА в ДМФА справедливо эмпирическое соотношение [5]

$$k_s = A[\eta], \quad (2)$$

где коэффициент $A = 1,4$, $[\eta]$ — характеристическая вязкость. Учитывая также соотношения [7]

$$[\eta] = K_n M^\alpha; \quad K_n = 5,5 \cdot 10^{-4}; \quad \alpha = 0,74 \quad (3)$$

$$S_0 = K_s M^\gamma; \quad K_s = 1,9 \cdot 10^{-2}; \quad \gamma = 0,44 \quad (4)$$

и полагая, что графические «фракции», соответствующие определенным значениям интегральной функции распределения по коэффициентам седиментации $I(S)$, однородны, можно выразить k_s через S_0

$$k_s = BS_0^{\alpha/\gamma}; \quad B = \frac{AK_n}{K_s^{\alpha/\gamma}} \quad (5)$$

Аналогичный метод был применен в работе [8] для θ -системы. Подставляя k_s по формуле (5) в уравнение (1), получим

$$S = \frac{S_0}{1 + BcS_0^{\alpha/\gamma}} \quad (6)$$

Экстраполяционные значения S_0 находили по коэффициентам S в соответствии с уравнением (6) при помощи ЭЦВМ «Проминь». В пределах: погрешности 5% получено удовлетворительное совпадение кривых МВР сравнительно широких ($M_w/M_n \approx 1,4$) фракций ПФИФА, рассчитанных по одной концентрации, с кривыми, полученными экстраполяцией

Рис. 1. Сравнение интегральных кривых МВР фракции ПФИФА, рассчитанных экстраполяцией к $c = 0$ (1) и одноконцентрационным способом (2)

$c \rightarrow 0$. В качестве примера на рис. 1 изображены интегральные кривые распределения по молекулярным весам фракции ПФИФА, полученные обычным методом — экстраполяцией четырех кривых $I(S)$ для разных концентраций к $c = 0$ и одноконцентрационным способом при $c = 0,0212 \text{ г/дл}$.

Необходимо отметить, что для образцов ПФИФА, МВР которых рассматривается в дальнейшем, при $c = 0,04—0,05 \text{ г/дл}$ поправка на концентрационную зависимость «фракций» (а следовательно и суммарное сжатие границы) была сравнительно невелика: разница между значениями S и S_0 не превышала 30%.

Распределения $q(S_0)$ или $I(S_0)$ по формуле (4) преобразуются в распределения по молекулярным весам. Используя весовую дифференциальную функцию МВР $q_w(M)$, можно рассчитать среднечисленный M_n и средневесовой M_w молекулярные веса, определить относительную M_w/M_n и абсолютную σ меры полидисперсности. σ определяется следующим соотношением:

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (M - M_w)^2 q_w(M) dM \quad (7)$$

Неравновесные процессы удобно охарактеризовать величиной c , равной отношению площади под высокомолекулярным пиком к площади под остальной частью кривой: результаты расчетов приведены в таблице.

Продолжительность центрифугирования нефракционированных образцов ПФИФА в ДМФА составляла 1—1,5 часа, $c = 0,04—0,05 \text{ г/дл}$. Наиболее типичные седиментационные диаграммы представлены на рис. 2. Образцы синтезировали по методике, описанной в работе [4].

МВР образцов ПФИФА, полученных эмульсионной поликонденсацией. Эмульсионная поликонденсация, являющаяся с препартивной точки зрения весьма простой, представляет значительные трудности при теоретической интерпретации ввиду зависимости процесса от многих переменных. Поэтому для изучения связи МВР с условиями синтеза целесообразно выяснить роль некоторых факторов в отдельных сериях опытов, по возможности сохраняя постоянными остальные переменные.

Образцы 1—3 отличаются продолжительностью синтеза, время отсчитывали от того момента, когда было закончено слияние растворов мономеров. Реакцию прекращали добавлением в реактор диэтиламина. Как следует из данных таблицы, с течением времени площадь под высокомолекулярным пиком уменьшается. По аналогии с неравновесными процессами, например при анионной полимеризации [9], можно было бы допустить, что высокомолекулярный пик соответствует «живым цепям», а остальная часть кривой отражает накопление «мертвых цепей» за счет реакций обрыва. Действительно, поликонденсация ПФИФА сопровождается реакциями обрыва, например реакциями гидролиза хлорангидридных групп.

Однако не меньшую роль играет микросегрегирование, т. е. неодинакость условий синтеза в каплях органической фазы, вызванная тем, что процессы слияния и смешения растворов мономеров, эмульгирования, диффузии диамина в ТГФ протекают во времени, т. е. не являются мгновенными. Вследствие нарушения эквимолярности мономеров в некоторых каплях, полимер, образующийся в этих каплях, имеет более низкий молекулярный вес.

Влияние различных факторов на параметры МВР ПФИФА

Образец, №	Условия синтеза	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n	$\sigma \cdot 10^{-4}$	с
1	Продолжительность, сек.					
1	1	1,21	1,32	1,10	0,41	2,31
2	3	5,25	5,46	1,04	2,13	0,77
3	30	10,2	11,5	1,12	5,17	0,36
	Соотношение мономеров ХАИК : ФДА					
4	1 : 1	16,9	18,5	1,10	4,60	2,29
5	102 : 100	2,16	2,43	1,13	0,70	5,90
6	97 : 100	0,69	0,82	1,19	0,27	∞
	Степень чистоты ФДА:					
7	ч.д.а.	5,09	7,82	1,54	4,06	0,60
8	перегнанный	7,01	8,89	1,27	3,56	1,14
9	очищенный бихроматом Na [17]	8,19	9,35	1,14	2,81	6,83
	Скорость мешалки, об/мин					
10	6500	9,47	11,7	1,24	4,39	0,74
11	14 500	10,8	14,6	1,36	6,54	0,33
	Дозировки хлорангидрида, сек.					
12	1—2	9,63	22,2	2,30	13,5	0,59
13	70	6,38	8,30	1,30	3,42	0,70

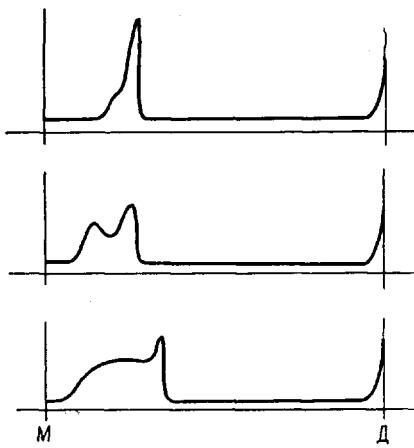


Рис. 2. Типичные седиментационные диаграммы ПФИФА в ДМФА: М — мениск, Д — дно кюветы

МВР образцов 4—6, полученных при различных стехиометрических соотношениях, эквивалентно распределениям для образцов 1—3, отличающихся продолжительностью синтеза (см. таблицу).

Коалесценция капель, сопровождающаяся процессами массообмена, выравнивает концентрации мономеров в каплях и способствует получению высокомолекулярного полимера [10]. Как следует из данных таблицы, при больших оборотах мешалки получен более высокомолекулярный полимер (образцы 10, 11). Теоретические расчеты МВР поликонденсационных полимеров показывают [11], что если обычный периодический реактор характеризуется относительной полидисперсностью $M_w/M_n = 2$, то для сегрегированного реактора (коалесценция отсутствует) $M_w/M_n = 12$.

В смеси ТГФ с водой ПФИФА лишь набухает. Поскольку основная реакция идет с высокой скоростью $k \approx 10^2 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, существование метастабильных растворов ПФИФА позволяет провести процесс на достаточную глубину.

В работах [12, 13] показано, что выпадение из раствора высокомолекулярных фракций приводит к значительному сужению МВР поликонденсационных полимеров. Сравнительно узкие МВР ПФИФА обусловлены, по-видимому, осаждением высокомолекулярных фракций.

Для проверки влияния чистоты мономеров на МВР ПФИФА были получены распределения образцов 7, 8 и 9, отличающихся чистотой ФДА, использованного при синтезе. При улучшении частоты амина относительная полидисперсность M_w/M_n падает от 1,54 до 1,14, а величина c , наоборот, возрастает от 0,6 до 6,83. Аналогичные результаты получены в работе [14] для полиамидокислоты.

Поликонденсация ПФИФА в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 протекает быстро, и реакция практически заканчивается за 0,5 мин. В этих условиях большую роль играет не только конфигурация реактора (микросегрегирование), но и способ смешения мономеров. В этом заключается, пожалуй, основное отличие неравновесной поликонденсации от равновесной. Если процесс поликонденсации обратим, МВР выравнивается к наиболее вероятному [15, 16], и влияния конфигурации реактора и способа смешения мономеров неразличимы на некоторых стадиях процесса.

Образцы 12 и 13 получены при различной продолжительности прибавления ХАИК; быстрое добавление дало высокомолекулярный полимер, медленное — сравнительно низкомолекулярный полимер с более узким распределением.

Выводы

1. Предложен приближенный метод расчета молекулярно-весового распределения (МВР) по данным скоростной седиментации цели-(*m*-фенилен)изофталамида (ПФИФА) в диметилформамиде, позволяющий избежать экстраполяции к нулевой концентрации.

2. Этим способом определены МВР ряда образцов ПФИФА, полученных эмульсионной поликонденсацией в системе тетрагидрофуран — вода — Na_2CO_3 .

3. Эмульсионная поликонденсация ПФИФА в этой системе дает полимеры с достаточно узким распределением при условии тщательной очистки мономеров и реагентов, быстрого сливаания растворов мономеров и хорошего перемешивания в реакторе. Величину молекулярного веса и полидисперсность ПФИФА можно регулировать до некоторой степени стехиометрическим соотношением и способом смешения мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1970.
2. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
3. В. В. Коршак, Успехи химии, 35, 1030, 1966.
4. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, 175, 396, 1967; J. Polymer Sci., C23, 393, 1968.
7. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А13, 1707, 1971.
8. T. Kotaka, N. Donkai, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1457, 1968.
9. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
10. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, А. И. Лебедев, Высокомолек. соед., Б9, 843, 1967.
11. Z. Tadmor, J. A. Biesenberger, Industr. and Engng. Chem. Fund., 5, 336, 1966.
12. W. W. Korschak, E. Turska, C. J. Timofiejewa, A. Dem's, Polymery, 12, 168, 1967.
13. E. Turska, A. Dem's, J. Polymer Sci., C22, 407, 1968.
14. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 653, 1967.
15. G. J. Howard, Progress in high polymers, Ed. J. C. Robb, F. W. Peaker, London, v. 1, 1961, p. 186.
16. A. Sippel, K. Albién, Faserforsch. und Textiltechnik, 19, 145, 1968.
17. Пат. США 2946822, 1960.

INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLY-(*m*-PHENYLENE ISOPHTHALAMIDE) DURING EMULSION POLYCONDENSATION

I. K. Nekrasov, T. V. Kudim, L. B. Sokolov

Summary

By fast sedimentation of poly(*m*-phenylene isophthalamide) (PPIPA) solutions in dimethylformamide the molecular weight distributions (MWD) have been determined for a series of PPIPA samples prepared by emulsion polycondensation in the system: tetrahydrofuran — water — Na₂CO₃. A study has been made of the effect on MWD of the reaction time, stoichiometric ratio and purity of monomers, rate of stirring and mixing technique.
