

УДК 541.64:539.107

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Ю. М. Васильева

В существующих процессах получения полимеров есть такие, при которых рост макромолекул сопровождается межмолекулярными реакциями [1]. Последние наиболее характерны и подробно изучены для многих видов поликонденсации и носят название реакций поликонденсационного равновесия. Наглядной иллюстрацией их протекания может служить получение статистических сополимеров путем совместного прогрева смеси гомополимеров в условиях поликонденсации.

Одной из существенных особенностей, которую вносят реакции поликонденсационного равновесия в процесс поликонденсации, является то, что за счет непрерывных реакций обмена по функциональным связям и концевым группам наступает динамическое равновесие между фракциями макромолекул различной степени полимеризации. В результате любое молекулярно-весовое распределение (МВР) переходит в равновесное, отвечающее данной степени завершенности реакции, т. е. доле прореагировавших концевых групп.

В данной работе приведены результаты исследования процесса установления равновесных молекулярно-весовых характеристик при поликонденсации, ведущей к образованию разветвленных макромолекул.

Хаотическое разветвление полимерной цепи, согласно данным теоретических [2] и экспериментальных работ [3], приводит к резкому увеличению полидисперсности, особенно вблизи точки гелеобразования. Однако характер изменения молекулярно-весовых характеристик в ходе приближения к равновесию не исследован. Кроме того, описанный в литературе эксперимент относится только к такого рода способам получения полимеров, в которых реакции поликонденсационного равновесия отсутствуют [4].

Объектом исследования в данной работе является поликонденсация двух бифункциональных мономеров и одного трифункционального: N_A молей анилида фенолфталеина (А—А), N_B молей хлорангидрида терефталевой кислоты (В—В) и N_m молей 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фтальимидина (А \bar{A} А). При высокотемпературной поликонденсации этот процесс сопровождается обменными реакциями по эфирным связям и гидроксильным группам [5]. При низкотемпературной поликонденсации обменные реакции отсутствуют [6]. В ходе поликонденсации определяли количество фракции геля и растворимого полимера, молекулярный вес методом рассеяния света (на фотогониодиффузомере фирмы «Sofica») и методом неустановившегося равновесия (на ультрацентрифуге MOM Г-120), характеристическую вязкость растворов. Несколько образцов полимеров было расфракционировано и оценена их полидисперсность. Для ряда образцов полидисперсность была оценена из кривых МВР, полученных методом Гостинга из градиентных кривых седиментации.

Чтобы иметь возможность проследить установление равновесного МВР, выбрали состав исходной смеси реагентов $N_A:N_B:N_m = 1:1:\gamma^*$ таким образом, чтобы ограничить рост макромолекул избытком концевых групп

* Число молей А \bar{A} А.

Таблица 1

Молекулярно-весовые характеристики разветвленных полиарилатов

Продолжительность синтеза, часы	Выход, %		[η] в тетра-хлорэтане при 20°, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	m	\bar{M}_β	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
	полимер	гель					
$\gamma=0,3; c=2,0$ моль/л							
0,33	5,8	30,0	0,162	47,6	54	480	
0,50	11,2	32,8	0,187	88,9	80	550	
0,75	14,8	37,4	0,186	100,3	98	510	
1,5	8,0	45,0	0,116	14,1	22	313	
4,0	38,1	26,6	0,195	74,1	66	610	
6,0	50,9	16,9	0,209	89,1	72	615	
10,0	67,7	7,1	0,225	109,5	73	745	
$\gamma=0,3; c=0,2$ моль/л							
0,33	8,0	13,0	0,156	82,5	105	400	4,32
0,67	21,6	24,6	0,131	15,5	18	400	4,07
1,0	24,8	20,5	0,172	34,6	29	590	—
1,5	45,8	0	0,199	68,2	51	660	4,34
10,0	52,2	0	0,232	85,0	47	890	3,42
$\gamma=0,1; c=2,0$ моль/л							
0,33	27,7	6,0	0,118	11,2	15	360	
0,67	34,3	14,6	0,100	3,8	3	540	
1,00	52,5	13,2	0,131	8,7	7	580	
1,5	65,4	3,9	0,152	13,5	10	640	
4,0	76,8	1,1	0,168	14,5	7	950	
10,0	79,6	0,5	0,187	16,0	7	1140	

Таблица 2

Молекулярно-весовые характеристики разветвленных полиарилатов при приближении системы к равновесию

$N_A : N_B : N_m$	Время синтеза, часы	Выход, вес. доли		[η] в тетра-хлорэтане, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	m	\bar{M}_β
		полимер	гель				
1 : 1 : 0	10	0,907	0	0,273	162	—	—
1 : 1 : 0,3	10	0,706	0	0,163	253	22,4	550
1 : 1 : 0,3	30	0,634	0	0,198	917	76,0	600
0,55 : 1 : 0,3	10	0,064	0,934	0,298	595	15,0	1940
1 : 1 : 0,3	10	0,114	0,602	0,248	884	47,2	926
1 : 1 : 0,3	30	0,395	0,297	0,196	1041	87,0	847

одного вида (гидроксильных). Это позволило получить равновесное МВР на любой стадии приближения к полному гелеобразованию. Степень завершенности конечного продукта при этом определяли соответственно избытком гидроксильных групп $P_A = 2N_B / (2N_A + N_m)$.

В общем случае продукт поликонденсации содержит гель, растворимый полимер и олигомерную фракцию.

Наиболее полному анализу была подвергнута полимерная часть продукта. По данным рис. 1 можно судить о том, что в начальные моменты времени в обоих случаях поликонденсации имеет место симбатный рост выхода геля. Анализ молекулярно-весовых характеристик при $\gamma = 0,3$ и $0,1$ (рис. 2 и табл. 1) указывает на то, что в начале поликонденсации происходит возрастание молекулярного веса, вязкости, числа центров ветвления на макромолекулу \bar{m}_w и увеличение длин ветвей \bar{M}_β (молекулярный вес ветвей). Все это позволяет сделать предположение, что в начале процесса рост макромолекул происходит с преимущественным включением трифункционального мономера. Это приводит к спонтанному росту

«суммарной реакционной способности» макромолекул за счет пропорционального роста числа функциональных концевых групп $\nu = m + 2$ (m — число трифункциональных единиц в макромолекуле или число центров ветвления). По достижении максимального выхода геля продукт низкотемпературной поликонденсации дальнейших изменений не претерпевает,

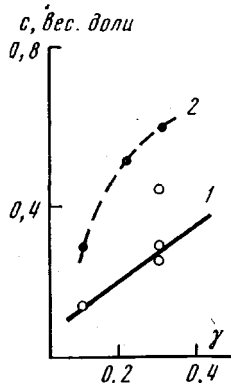


Рис. 1. Выход геля при высокотемпературной (1) и при низкотемпературной поликонденсации (2)

тогда как высокотемпературный процесс продолжается: количество геля постепенно уменьшается практически до нуля, выход полимерной части увеличивается. Одновременно имеет место увеличение \bar{M}_w полимерной части, возрастание длин ветвей и т. п. (рис. 2), а также сужение МВР полимера. На полидисперсность всего продукта поликонденсации обменные реакции оказывают более заметное влияние, так как они приводят к исчезновению геля. Точка, соответствующая максимальному выходу геля, совпадает с минимумом величин \bar{M}_w , \bar{M}_v , m , $[\eta]$ и выхода полимера. Минимум указанных параметров при максимальном выходе геля можно объяснить только тем, что наиболее высокомолекулярная часть продукта содержит в то же время наиболее разветвленные макромолекулы. Это подтверждает наше предположение о том, что начальная часть процесса протекает преимущественно как спонтанный рост разветвленных макромолекул. При $\gamma = 0,1$ все экстремумы совпадают с экстремумами при $\gamma = 0,3$, но максимальный выход геля при этом значительно ниже (14,6 и 45% соответственно), несмотря на то, что в последнем случае соотношение функциональных групп дальше от эквивалентного ($P_A = 0,87$ при $\gamma = 0,1$ и 0,70 при $\gamma = 0,3$). Температурные условия синтеза при высокотемпературной поликонденсации довольно жесткие (220° , а температура начала термического разложения полиарилатов $\sim 300^\circ$), поэтому увеличивать продолжительность прогрева до получения равно-

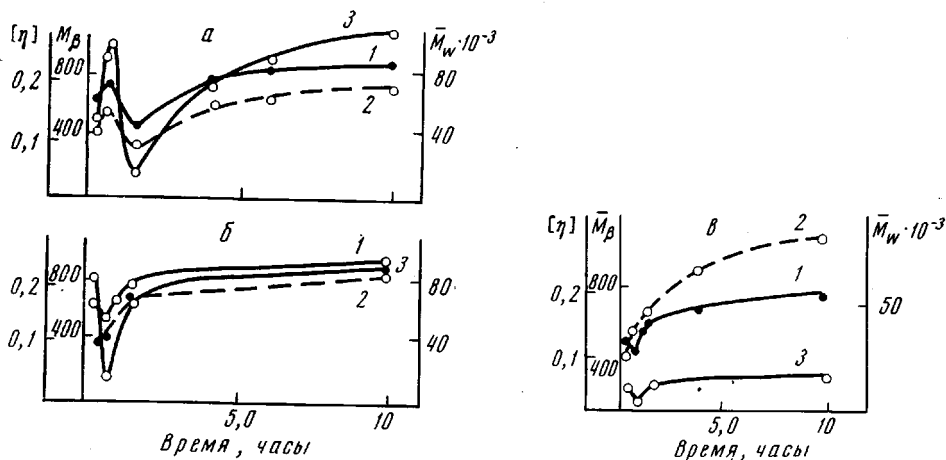


Рис. 2. Изменение молекулярно-весовых характеристик $[\eta]$ (1), M_v (2) и M_w (3) в процессе синтеза; $\gamma = 0,3$ (а, б), $0,1$ (в); $c = 2$ (а, в), $0,2$ моль/л (б)

весного продукта нам казалось нецелесообразным во избежание нарушения структуры макромолекул за счет побочных процессов. Поэтому для того чтобы выяснить, является ли наблюдаемая тенденция в изменении молекулярно-весовых характеристик приближением к равновесию и установить пределы этих характеристик, были поставлены два синтеза, в кото-

Таблица 3

Параметры разветвленности исследованных полимеров

γ	g	$[\eta]$ в тетра-хлорэтано, дл/г	m	\bar{M}_β	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	Выход, вес. доли			
						полимер	гель	c_∞	$c_{\text{макс}}$
0,05	0,785	0,340	3	4870	341	0,840	0	0,849	0,871
0,10	0,712	0,276	5	2540	280	0,850	0	0,812	0,875
0,20	0,504	0,252	16	1340	441	0,762	0,043	0,766	0,883
0,30	0,355	0,203	37,5	735	559	0,760	0,060	0,726	0,895
0,50	0,281	0,194	70	560	792	0,681	0,025	0,649	0,903

Таблица 4

Изменение молекулярно-весовых параметров растворимой части полимера *

Полимер	γ	$[\eta]$ в тетра-хлорэтано, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	g	m	\bar{M}_β	Выход, вес. доли	
							полимер	гель
Исходный	0,1	0,276	280	0,785	5,0	2540	1,0	0
Прогретый	0,1	0,410	1012	0,516	14,0	3490	0,898	0,071
Исходный	0,3	0,203	559	0,355	37,5	735	1,0	0
Прогретый	0,3	0,157	230	0,451	21,0	535	0,15	0,832

* Полимер выделен из реакционной среды и затем прогрет в условиях синтеза в течение 6 час.

рых в качестве исходных компонентов брали: 1) 1 моль линейного полимера и 0,3 моля трифункционального мономера, 2) гель, полученный при эквивалентном содержании гидроксильных и хлорангидридных групп, с добавлением бифункционального бисфенола. Сопоставления результатов анализа этих полимеров и продукта поликонденсации мономеров (во всех трех случаях $N_A : N_B : N_m = 1 : 1 : 0,3$) представлены в табл. 1,2 и на рис. 2, 3. Характер изменения выхода, \bar{M}_w , $[\eta]$ и других параметров указывает на

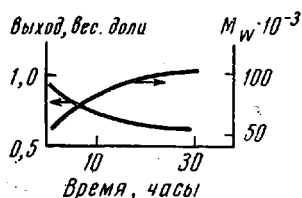


Рис. 3

Рис. 3. Изменение молекулярно-весовых характеристик при подходе к равновесному состоянию

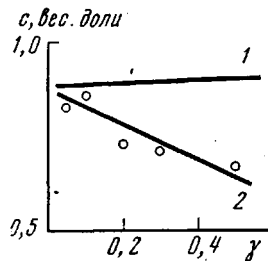


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость выхода полимера c от соотношения исходных компонентов; 1 — $c_{\text{макс}}$; 2 — c_∞ ; точки — экспериментальные данные

тенденцию к их сближению по мере увеличения продолжительности синтеза, что свидетельствует о равновесном характере конечного продукта.

В табл. 3 приведены характеристики ряда продуктов поликонденсации, аналогичных по составу приведенным выше, но содержащих разные количества трифункционального мономера. Все эти продукты практически не

содержат фракции геля, а выход полимерной части тем меньше, чем выше содержание трифункционального мономера и, соответственно, чем больше избыток гидроксильных групп. В то же время молекулярный вес полимерной части возрастает с увеличением γ . Это дало основание для предположения о составе полимерной и низкомолекулярной части продукта. Допустим, что полимер содержит весь трифункциональный мономер N_m и ту часть бисфенола N_A , которая необходима для включения в полимер всего второго бифункционального мономера В — В (N_B)

$$N_A = N_B - N_m + 1. \quad (1)$$

Тогда состав конечного продукта должен быть близок составу геля (с точностью до той доли мономера, содержащего группы А, которая образует концевые группы макромолекул), а низкомолекулярная часть состоит из избыточного количества бисфенола. Выход геля при полном гелеобразовании c_∞ определяется тогда уравнением (2) (рис. 4, кривая 2)

$$c_\infty = \frac{N_B M_B' + N_A M_A' + N_m M_\perp'}{N_B M_B + N_A \cdot M_A + N_m M_\perp} = \frac{M_B' + (1 - \gamma) M_A' + \gamma M_\perp'}{M_B + N_A / N_B M_A + \gamma M_\perp}, \quad (2)$$

M_B , M_A и M_\perp — молекулярные веса исходных мономеров хлорангидрида терефталевой кислоты, бисфенола и трифункционального мономера соответственно; M_B' , M_A' и M_\perp' — молекулярные веса соответствующих мономерных единиц, вошедших в состав полимера. Выход полимера со среднечисленным молекулярным весом \bar{M}_n можно определить по уравнению

$$c_{\bar{M}_n} = \frac{\bar{M}_n}{N_B M_B + N_A M_A + N_m M_\perp} \quad (3)$$

При альтернативном допущении, что все исходные мономеры входят в состав полимера и, следовательно, в нашем случае (при $N_A : N_B : N_m = 1 : 1 : \gamma$) образуется полимер, содержащий в среднем один центр ветвления на макромолекулу, выход составит

$$c_{\text{макс}} = \frac{N_A M_A' + N_B M_B' + N_m M_\perp'}{N_A M_A + N_B M_B + N_m M_\perp} \quad (4)$$

Как видно из данных табл. 3 и рис. 4, экспериментальный выход полимера соответствует первому допущению.

Если выделенный из конечного продукта полимер поместить в условия поликонденсации, то, как следует из данных табл. 4, равновесие сдвигается в сторону образования геля, причем для образца с $\gamma = 0,3$ выход геля составляет $\sim 83\%$ от взятого полимера. Это также подтверждает, что полимерная часть равновесного продукта содержит максимальную долю трифункционального мономера, а соотношение концевых групп в ней близко к эквивалентному.

На этом основании можно считать, что длина ветви в полимере между центрами ветвления задается составом исходных компонентов. Действительно, можно показать, что

$$M_{\text{гель}} = \frac{M_\perp' + 1/\gamma M_B' + [(1 - \gamma)/\gamma] M_A'}{2} \quad (5)$$

Сопоставление числа центров ветвления на макромолекулу ($m = (M / M_{\text{гель}} + 1) : 2$), рассчитанных с учетом соотношения (5) и значений параметров ветвленности $g_b = [\eta]_p / [\eta]_l$ ($[\eta]_p$ — для разветвленного, $[\eta]_l$ — для линейного полимера), измеренных для полимеров (табл. 3), с теоретическими кривыми, полученными в работах [7, 8] (рис. 5), показывает, что наиболее близкой к эксперименту является кривая, соответствующая $g_b = g$, где $g = \bar{R}_p^2 / \bar{R}_l^2$ — отношение радиусов инерции клубков развет-

ленного и линейного полимеров. Это наблюдение, безусловно, имеет чисто практический смысл и не дает оснований для суждений о гидродинамических свойствах клубков.

Проведенная нами на этом основании оценка распределения центров ветвления по фракциям (рис. 5) показала, что по мере увеличения продолжительности прогрева в условиях поликонденсации для полимера с $\gamma = 0,3$ заметна некоторая тенденция к установлению пропорциональности между числом центров ветвления и молекулярным весом фракций (рис. 6) в пределах одного МВР.

Кривые зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса в логарифмических координатах для полимера с $\gamma = 0,3$ сохраняют нелинейный характер даже после прогрева в течение 30 час. Это свидетельствует о том, что реакции поликонденсационного равновесия способствуют выравниванию состава по фракциям, так же как в случае линейной поликонденсации, уже упомянутой выше, на примере получения статистических сополимеров из смеси гомополимеров. Однако в рамках данного эксперимента нам не удалось наблюдать полной пропорциональности между m и \bar{M}_w . При $\gamma = 0,1$ (кривая 4 на рис. 6) фракции полимера почти не раз-

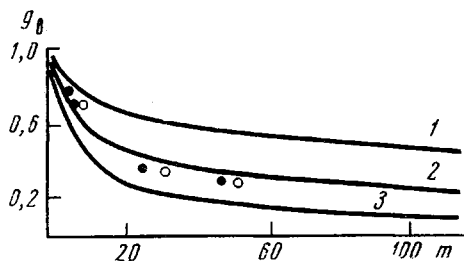


Рис. 5. Зависимость $g_0 = g^{2/3}$ (1); g (2) и $g^{1/2}$ (3) от m

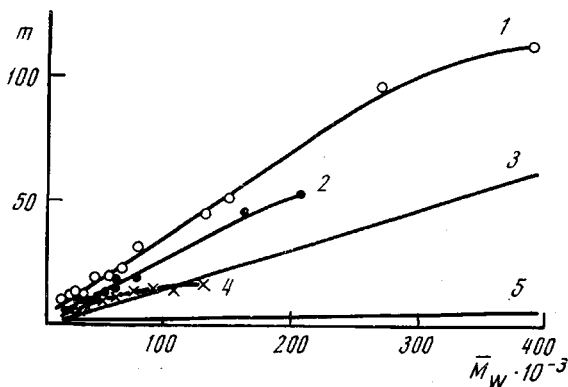


Рис. 6. Изменение числа центров ветвления в зависимости от молекулярного веса фракций; $\gamma = 0,3$ (1—3) и 0,1 (4, 5); продолжительность прогрева 10 (1, 4) и 30 час. (2); 3 и 5 — теоретическая зависимость

личаются между собой по числу центров ветвления, что, как и следовало ожидать, соответствует линейной зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ с несколько меньшим наклоном, чем у линейного полимера: $[\eta]_p = 24,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,47}$; $[\eta]_l = 12,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,56}$.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал позволил в наглядной форме проследить роль обменных межмолекулярных реакций в процессе установления поликонденсационного равновесия.

Выводы

1. Исследовано изменение молекулярно-весовых характеристик и средних параметров ветвленности полимерного продукта поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с би- и трифункциональными бисфенолами (в соотношении 1:1: γ) до получения равновесного продукта (выполнено для двух исходных соотношений мономеров $\gamma = 0,3$ и 0,1).

2. Показан немонотонный ход изменения этих характеристик в процессе высокотемпературной поликонденсации, что является следствием обменных межмолекулярных реакций, роль которых возрастает с ростом степени завершенности поликонденсации.

3. Экспериментально доказана равновесность конечного продукта поликонденсации путем оценки изменения молекулярно-весовых параметров полимера в процессе подхода к равновесию от трех разных исходных смесей (в сумме одного и того же состава по мономерным единицам): 1) линейный полимер в смеси с трифункциональным мономером, 2) гель — с бифункциональным и 3) смесь мономеров. Оценены молекулярно-весовые параметры равновесных продуктов.

4. Показана количественная связь средних длин ветвей равновесного полимера с составом исходной смеси мономеров.

5. Показано, что с ростом относительной доли трифункционального мономера в исходной смеси компонентов реакции зависимость среднего числа центров ветвления на макромолекулу от молекулярного веса стремится к линейной.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 64, 525, 1949.
2. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
3. J. K. Beasley, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6123, 1953.
4. G. E. Myers, J. R. Dagon, J. Polymer Sci., 2, 2631, 4453, 1964.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэферы, Изд-во АН СССР, 1958.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Высокомолек. соед., А10, 1329, 1968.
7. H. Zimm, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
8. H. Zimm, R. W. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYCONDENSATION PRODUCTS IN THE PRESENCE OF EXCHANGE REACTIONS

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

Summary

The process of preparation of branched polymers by equilibrium polycondensation of tri- and bifunctional monomers has been studied, as exemplified by high temperature polycondensation of terephthalic acid chloride (B — B), phenolphthalein anilide (A \perp A) and 2-hydroxyethyl-3,3-bis-(4-hydroxyphenyl)phthalimidine A \perp A in the ratio 1:1: γ . The molecular weight and branching parameters of polycondensation products have been investigated as well as their change in the course of polycondensation. The results obtained show that in the initial stage the molecular weight of the polycondensation product rises sharply due to inclusion of trifunctional monomer into the macromolecule. The second stage of the process is characterized by gradual decrease of the molecular weight of polymer and increase of the branches lengths to equilibrium values. The branching parameters have been found to be determined by the ratio of bi- to trifunctional monomers and the average branches lengths are close to the values which would be observed if the polymer contained all trifunctional (N_M), all bifunctional monomers with acid halide groups (N_B) and such quantity of bis-phenol which would be necessary for complete gel-formation- $N_A = N_B - N_M + 1$. The distribution of the branching centers along the macromolecule in the final polymeric product is proportional to the molecular weight of the fractions at a relatively high content of trifunctional monomer in the starting mixture ($\gamma = 0.3$)