

УДК 541.64:542.953

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ПРОЦЕССОВ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Э. Турска

Главным направлением первых исследований в области сополимеризации было определение условий, в которых можно получить сополимеры с определенным составом и свойствами, а также изучение зависимости свойств сополимеров от их состава. Новейшие исследования, среди которых в первую очередь следует отметить работы [1—5], касаются более сложной проблемы — в них установлено, что свойства сополимеров зависят не только от среднего состава, но в значительной степени и от строения отдельных макромолекул. Найдено, что сополимеры с одинаковым средним молекулярным составом и одинаковыми другими средними физико-химическими характеристиками отличаются своими свойствами, если они характеризуются различной степенью неоднородности по составу.

Результаты исследований [6—10] указывают на то, что сополимеры, полученные методом поликонденсации, в зависимости от способа и условий проведения синтеза могут иметь различное строение макромолекул. При высокотемпературной поликонденсации в расплаве могут образоваться макромолекулы со статическим распределением различных мономерных единиц вдоль полимерной цепи.

При проведении синтеза методом неравновесной поликонденсации (межфазной или низкотемпературной в растворе) могут быть получены блочные сополимеры, а макромолекулы с чередующимися звеньями могут образоваться только в результате применения специально подобранных условий синтеза.

Молекулярная неоднородность по составу может наблюдаться в статических и блочных сополиконденсатах. В первом случае можно принять, что, несмотря на совершенно статистическое, хаотическое распределение различных мономерных единиц в каждой макромолекуле, отдельные макромолекулы могут отличаться по своему химическому составу. Во втором случае, хотя все макромолекулы и состоят из участков, построенных из различных звеньев, отдельные макромолекулы могут отличаться длиной этих участков и их количеством.

В литературе, посвященной процессам сополиконденсации, проблема неоднородности макромолекул по составу не освещена.

В первую очередь, опираясь на известные механизмы процессов поликонденсации, следует проанализировать возможность существования этого явления и зависимость его от условий синтеза.

Чаще всего применяемыми в промышленности методами проведения процесса поликонденсации, хотя и не наиболее выгодными, являются равновесные методы — высокотемпературная поликонденсация в расплаве и в высококипящем растворе.

Рассмотрим процесс сополиконденсации на примере сополиэтерификации, проводимой при участии трех исходных веществ, причем мономеры с одинаковыми функциональными группами А и В взяты в равномольном количестве, а их сумма эквивалентна по отношению к количеству третьего мономера с функциональными группами С. Примем, что обе функциональные группы каждого мономера имеют одинаковую исходную активность независимо от замещения одной из них. Вводя подобные упрощения, Штрайхман [11] и Тыузью [12] на основании теоретических рассуждений вывели уравнение, определяющее состав продукта сополиконденсации, которое в конечном виде выглядит следующим образом:

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = \left(\frac{c_B}{c_{B_0}} \right)^r,$$

где c_{A_0} и c_{B_0} — начальные концентрации сомономеров с одинаковыми концевыми группами; c_A и c_B — концентрации этих же групп при данной степени завершения реакции; r — коэффициент активности исследуемых сомономеров; $r = k_1/k_2$, где k_1 и k_2 — константы скорости процессов гомополиконденсации.

— ароматический смешанный сложный полиэфир, полученный реакцией хлорангидрида терефталевой кислоты с дианом и 4,4'-диоксидинафтилом-1,1'. Исследуемый нами сополимер был синтезирован на кафедре технологии полимеров в Шлёнском политехническом институте. Там же были изучены свойства полимера.

Целью наших экспериментов, выполненных Петшаком, была проверка молекулярной неоднородности сополиэфира по составу и влияние на нее применяемых методов синтеза.

Исследовали продукты высокотемпературной поликонденсации в α -хлорнафталине и низкотемпературной поликонденсации в хлористом метиле (в гетерогенной системе) в присутствии триэтиламина.

Согласно литературным данным реакция между бисфенолами и дихлорангидридами карбоксильных кислот в условиях высокотемпературной поликонденсации протекает по механизму нуклеофильного замещения, и есть все основания предполагать, что гидроксильные группы диана и 4,4'-диоксидинафтила-1,1' могут иметь различную активность. Для проверки этого предположения мы провели кинетические исследования процессов гомополиконденсации каждого бисфенола с хлорангидридом терефталевой кислоты. В исследуемых условиях (растворитель — α -хлорнафталин, 181°) диан почти вдвое более активен, чем 4,4'-диоксидинафтил-1,1' (рис. 1). Кроме того, следует принять во внимание, что биснафтол полностью растворяется в α -хлорнафталине только при 150°, т. е. тогда, когда диан (полностью растворимый при комнатной температуре) уже с довольно большой скоростью реагирует с хлорангидридом терефталевой кислоты.

В связи с этим следует ожидать, что в начальной стадии процесса совместной поликонденсации образуются молекулы олигомеров и макромолекулы полимера, содержащие в преобладающем количестве более активный сомономер, т. е. диан.

Таким образом, в процессе совместной поликонденсации должны образовываться молекулы олигомеров и макромолекулы полимера, содержащие главным образом бисфенол, а затем к таким уже достаточно большим макромолекулам присоединяются последующие отрезки макромолекулярной цепи другого состава, содержащие главным образом биснафтол.

Следовательно, если не протекают со значительной скоростью реакции межцепного обмена, полученный продукт должен обладать молекулярной неоднородностью по составу. Экспериментальное подтверждение этого не связано с большими трудностями.

Кроме того отдельные макромолекулы не будут характеризоваться полностью хаотическим, статистическим распределением мономерных единиц вдоль полимерной цепи, а должны представлять собой довольно специфические блочные сополимеры. Экспериментально это предположение подтвердить очень трудно.

С целью выявления молекулярной неоднородности по составу исследуемого смешанного полиарилата мы провели его фракционирование в двух разных специально подобранных системах. Первая система: хлороформ (растворитель) — смесь этанола и этиленгликоля (осадитель) (5 : 1 вес. %). В этой системе фракционирование сополимера происходило главным образом по молекулярному весу.

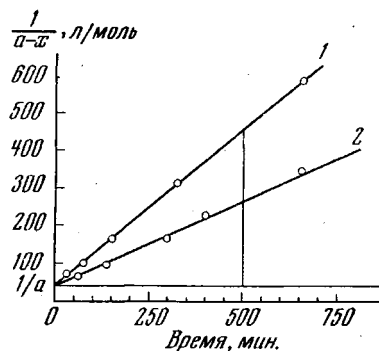


Рис. 1. Кинетические кривые гомополиконденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с дианом (1) и с 4,4'-диоксидинафтилом-1,1' (2) в α -хлорнафталине при исходной концентрации реагентов 0,6 моль/л, 181°

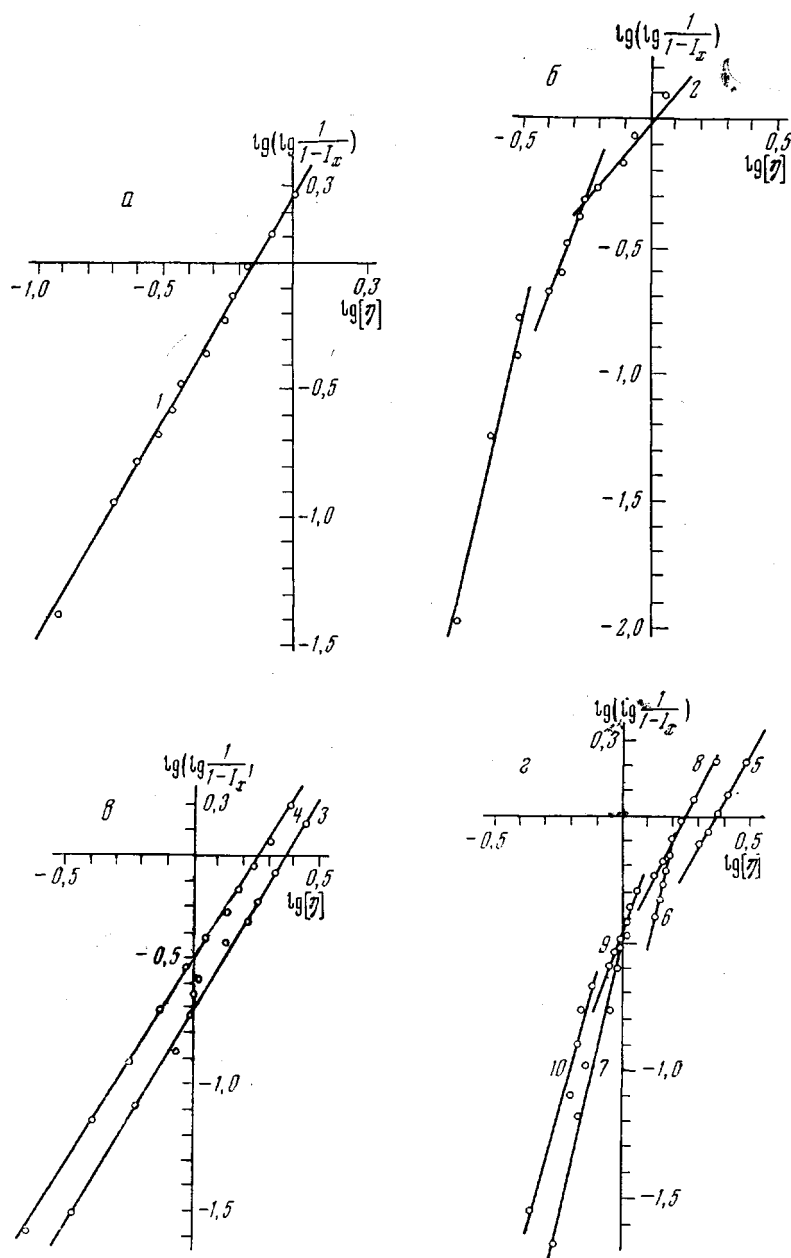


Рис. 2. График Тунга для смешанных полиарилатов с $[\eta] = 0,400$ (1); 0,530 (2), 1,290 (3, 5—7) и 1,020 (4, 8—10), полученных методами высоко- (а, б) и низкотемпературной поликонденсации (в, г) в растворе, фракционированных в системах хлороформ — этанол : этиленгликоль (5 : 1) (а, в) и тетрагидроэтан : фенол (3 : 1) — *n*-гептан (б, г) при 25°

Вторая система: смесь тетрагидроэтана с фенолом (растворитель) (3 : 1 вес. %) — *n*-гептан (осадитель). В этой системе на результаты фракционирования существенно влияет химический состав сополимера.

Системы были подобраны путем пробного фракционирования, так как метод Элиаса [17] не мог быть применен из-за нерастворимости одного из гомополимеров.

В результате фракционирования найден, что в первой системе экспериментальные данные, рассчитанные по методу Тунга, укладываются

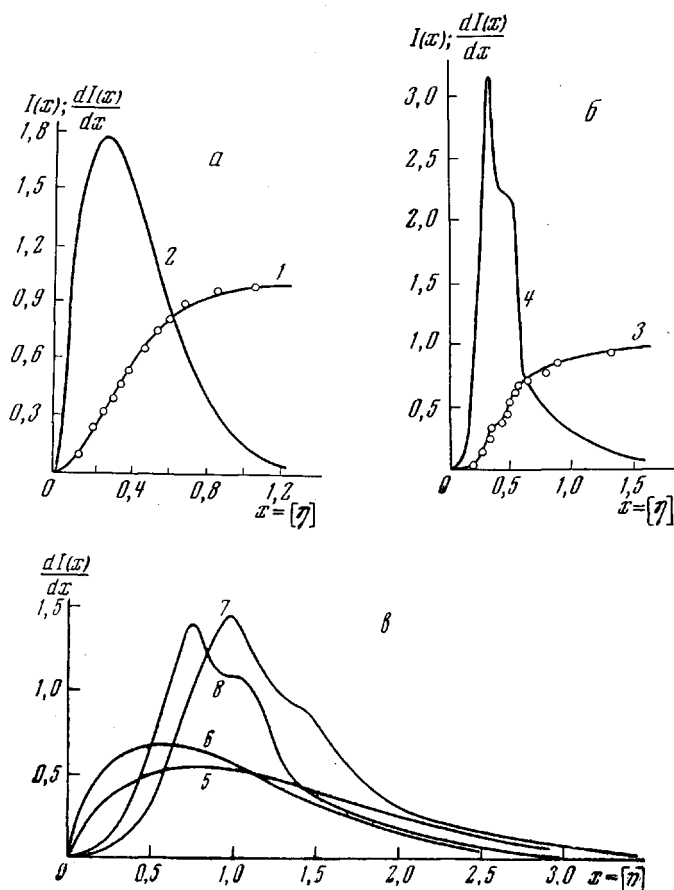


Рис. 3. Интегральные (1, 3) и дифференциальные (2, 4—8) кривые распределения по молекулярному весу смешанных полиарилатов с $[\eta] = 0,400$ (1, 2); 0,530 (3, 4); 1,290 (5, 7) и 1,020 (6, 8), полученных методами высоко- (а, б) и низкотемпературной поликонденсации (в) в растворе, фракционированных в системах хлороформ — этанол: этиленгликоль (5:1) (1, 2, 5, 6) и тетрагидрофан: фенол (3:1) — *n*-гептан (3, 4, 7, 8) при 25°

вдоль одной прямой линии (рис. 2, а), а дифференциальные кривые распределения по молекулярному весу имеют вид типичных кривых распределения для продуктов поликонденсации (рис. 3, а).

Результаты ИК-спектроскопии и элементного анализа фракций, полученных в первой системе, показали, что заметного отличия в химическом составе этих фракций не наблюдается, и если бы не результаты фракционирования во второй системе, то на основании выше оговоренных результатов можно было бы ошибочно заключить, что исследуемый сополимер композиционно однороден. Однако фракции, полученные в результате фракционирования во второй системе, как показали ИК-спектроскопия и элементный анализ, сильно отличаются по химическому составу. Конечно, следует учесть, что характеристическая вязкость, которой мы пользовались как мерой молекулярного веса, также зависит от состава фракции. Поэтому кривые распределения, рассчитанные по данным фракционирования во второй системе, где параметром x была характеристическая вязкость, зависящая от состава фракций, могут служить только для сравнения с кривыми распределения, полученными в первой системе.

Таким образом, во второй системе расчет данных фракционирования по методу Тунга привел к трем прямым линиям (рис. 2, б), а дифференциальные кривые распределения имели необычный вид (рис. 3, б). Полу-

ченные результаты, хотя и не могут быть точно математически обработаны, все-таки подтверждают предположения о композиционной неоднородности продукта высокотемпературной поликонденсации в растворе.

Низкотемпературная поликонденсация, проводимая в присутствии третичных аминов, протекает по другому механизму. Согласно литературным данным следует ожидать, что реакция может идти по двум конкурирующим механизмам, а именно через активные комплексные соединения, образующиеся между аминами и бисфенолами, а также между аминами и хлорангидридами дикарбоновых кислот.

Параметром, который может влиять на композиционную неоднородность продукта низкотемпературной поликонденсации, кроме, вероятно, различной активности функциональных групп сомономеров, является также разница в растворимости мономеров, особенно в гетерогенной системе. Согласно мнению ряда авторов, а также на основании простого анализа механизма роста макромолекул следует в таком случае ожидать образования макромолекул блочного типа.

Представлялось интересным подтвердить предположение, что в этом случае также наблюдается композиционная неоднородность сополимера.

Было проведено фракционирование продукта в двух ранее названных системах. Полученные результаты в некотором смысле были аналогичны результатам фракционирования сополимера, синтезированного по методу высокотемпературной поликонденсации в растворе.

Зависимость Тунга, рассчитанная по данным фракционирования в первой системе, представляла собой одну прямую линию (рис. 2, в), а дифференциальная кривая распределения имела один максимум (рис. 3, в). Во второй системе, где фракции отличались по составу, зависимость Тунга представляла собой три прямых линии (рис. 2, г), а число максимумов было больше (рис. 3, в).

Полученные нами результаты, хотя пока и не позволяют количественно оценить неоднородность исследуемого сополимера по составу, однако бесспорно подтверждают наше предположение, что явление композиционной неоднородности здесь имеет место и несомненно связано с методом синтеза.

Выводы

1. Показано, что химическая неоднородность и распределение по составу оказывают существенное влияние на свойства сополимеров.
2. Подтверждено влияние метода синтеза на состав и распределение по составу макромолекулярных цепей продуктов сополиконденсации.

Лодзенский политехнический институт

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Ham m, Copolymerization, 1964, p. 591.
2. С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 186, 631, 1969.
3. С. Я. Френкель, Europ. Polymer J., 1970, 64.
4. А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, J. Polymer Sci., C16, 1375, 1967.
5. M. J. R. Cantow, O. Fuchs, Makromolek. Chem., 83, 244, 1965.
6. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
7. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин, Высокомолек. соед., 1, 500, 1959.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., 4, 987, 1962.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 5, 674, 1963.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бан-Юань, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1288.
11. Г. А. Штрайхман, Ж. прикл. химии, 32, 573, 1959.
12. K. Tuzyo, J. Polymer Sci., A3, 3654, 1965.

13. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, П. В. Козлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2062.
14. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, П. В. Козлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2226.
15. Л. Б. Соколов, Т. Л. Круглова, Высокомолек. соедин., 2, 704, 1960.
16. H. Sawada, J. Polymer Sci., B1, 659, 1963; B2, 507, 1964.
17. H. G. Elias, U. Gruber, Makromolek. Chem., 78, 72, 1964.

ON SOME PROBLEMS IN COPOLYCONDENSATION PROCESSES

E. Turska

Summary

The problem of the parameters influencing the composition of the copolycondensation products and the components distribution in the macromolecular chains of copolycondensates is considered. On the basis of an analysis of the literature data, it is shown that chemical inhomogeneity and the composition distribution exert a significant influence on the properties of copolymers. The possible effect of the method of synthesis on the composition of the copolycondensation products and their composition distribution is discussed. The assumptions made are confirmed by the experimental data obtained by the author.