

УДК 541(64+24)

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАРИЛАТА  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И СТЕПЕНЯХ  
ЗАВЕРШЕННОСТИ РЕАКЦИИ**

***С.-С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Т. М. Орлова***

Приведены экспериментальные данные по гидродинамическим свойствам и ММР полиарилата, полученного методом низкотемпературной поликонденсации в растворе на основе диметилдиана и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Выявлено влияние на распределение макромолекул по степеням полимеризации, температуры реакции и продолжительности синтеза. Установлена сравнительная узость распределения на всех исследованных стадиях процесса полиэтерификации.

Особенности процесса синтеза полимеров, полученных методом низкотемпературной поликонденсации в растворе, проявляются, в частности, в ММР конечных продуктов. Сравнительно большие скорости реакций приводят к тому, что уже на первых минутах синтеза достигается степень завершенности реакции  $p$  порядка 0,98. Но и в остающемся узком интервале изменения  $p$  представляет интерес динамика ММР. В настоящей работе изложены результаты исследования ММР и некоторых гидродинамических свойств полиарилата, полученного на основе диметилдиана и дихлорангидрида терефталевой кислоты методом низкотемпературной полиэтерификации в растворе при температурах реакции 0, 30 и 40° и различной продолжительности синтеза.

Ранее [1] были приведены данные, относящиеся к полиарилату, образующемуся при 0°. Поскольку в дальнейшем изложении они будут также упоминаться, то нумерация образцов полиарилата приводится с учетом того, что первые пять номеров присвоены образцам, полученным при температуре реакции 0°.

Все замечания общего характера, относящиеся к методике проведения эксперимента, остаются такими же, как и в работе [1].

В табл. 1 включены молекулярно-массовые характеристики образцов полиарилата, синтезированных при 30 и 40°. Образцы 6–11 расфракционированы на 18, 18, 20, 18, 18 и 17 фракций соответственно. При этом потери составляли 3–4%, за исключением образца 9, где потери составили 6%.

Вычисленные по методу наименьших квадратов параметры  $K_n$  и  $a$  уравнения Марка – Куна – Хаувинка приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что ни продолжительность синтеза (а следовательно, и средняя молекулярная масса полимера), ни температурные условия реакции на параметрах уравнения Марка – Куна – Хаувинка существенно не сказываются. Это дает основание считать, что нет каких-либо существенных структурных различий между исследованными образцами полиарилата. Параметр  $a$ , который часто называют структурным, в пределах одних и тех же температурных условий практически постоянен, нет заметной разницы в его значениях, соответствующих синтезам при 0 и 40°. Хотя при 30° величина  $a$  несколько меньше, но вряд ли такое незначительное уменьшение отражает существенные различия в структуре полимера.

Таблица 1

## Молекулярно-массовые характеристики образцов полиарилата

Образец, №	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, мин.	$p$	[η] <sub>25</sub> , дж/г (тетрагидротетан)	$M_{10} \cdot 10^{-2}$ (светорассейжение)	$\bar{M}_n$	Молекулярно-массовые характеристики по данным фракционирования					
							$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_z / \bar{M}_w$	$\sigma_w \cdot 10^{-3}$
6	30	10	0,9897	0,82	310	96,8	187	248	317	1,33	1,28	13,1
7	30	25	0,9922	1,10	387	127,8	247	326	422	1,32	1,29	17,7
8	30	120	0,9942	1,31	493	173,9	336	460	583	1,37	1,27	23,8
9	40	10	0,9833	0,62	207	60,0	116	178	232	1,53	1,31	9,8
10	40	25	0,9944	1,23	395	177,5	343	413	494	1,20	1,20	18,3
11	40	120	0,9944	1,44	513	178,0	344	420	507	1,22	1,21	19,1

Таблица 2

Параметры  $K_\eta$  и  $a$  в уравнении Марка – Куна – Хаувинка

Образец, №	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, мин.	$[\eta] = K_\eta M^a$		Образец, №	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, мин.	$[\eta] = K_\eta M^a$	
			$a$	$K_\eta \cdot 10^4$				$a$	$K_\eta \cdot 10^4$
2	0	5	0,81	2,43	7	30	25	0,75	3,88
3	0	10	0,80	2,40	8	30	120	0,76	3,53
4	0	25	0,81	2,05	9	40	10	0,81	2,24
5	0	120	0,82	1,94	10	40	25	0,82	1,91
6	30	10	0,74	2,43	11	40	120	0,83	1,62

Как и при 0°, ММР полимера, синтезированного при 30 и 40°, характеризуется сравнительной узостью на всех стадиях реакции (табл. 1). Общее представление о ММР синтезированных полиарилатов дают интегральные кривые (рис. 1).

В процессе полиэтерификации при 40° отмечается резкое уменьшение отношений  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  и  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$  после 10 мин. синтеза. При 30° заметного изменения ширины распределения не наблюдается.

Сопоставление данных по ММР как опубликованных в работе [1], так и приведенных в табл. 1, показывает, что распределение не определяется одним только значением степени завершенности реакции  $p$ . Так, например, у образца 8 такое же значение  $p$ , как и у образцов 10 и 11, а  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  и  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$  заметно отличаются от соответствующих величин, характеризующих образцы 10 и 11; у образцов 3 [1] и 9 также практически совпадающие значения  $p$ , а отношения  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  отличаются значительно. В то же время образцы 3 и 8, обладая идентичными отношениями коэффициентов полидисперсности, отличаются друг от друга по значениям  $p$ . Этих примеров достаточно, чтобы убедиться в принципиальной невозможности описать ММР полиарилатов, синтезированных методом низкотемпературной полиэтерификации в растворе, с помощью однопараметрической функции распределения. Неприложимость функции Флори к экспериментальным ММР даже в случае сравнительно широкого распределения [1] следует из рис. 2.

Несоответствие между функцией Флори и экспериментальными ММР вызывает необходимость учесть зависимость вероятности образования связи от степени полимеризации макромолекулы, вступающей в реакцию этерификации. Это можно сделать, исходя из модели линейной поликонденсации, предложенной в работе [2]. Для иллюстраций на рис. 3 сопоставлены экспериментальные точки и дифференциальные кривые распределения макромолекул по молекулярным массам, построенные согласно массовой функции  $\varphi_w(x)$ , выведенной в работе [2]. Примеры приведены для полиарилатов, синтезированных при 30°.

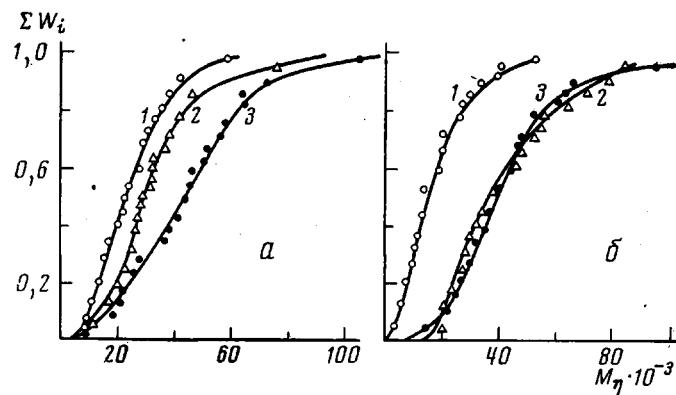


Рис. 1. Экспериментальные интегральные кривые ММР полиарилатов, полученных при 30 (а) и 40° (б) и продолжительности синтеза 10 (1), 25 (2) и 120 мин. (3)

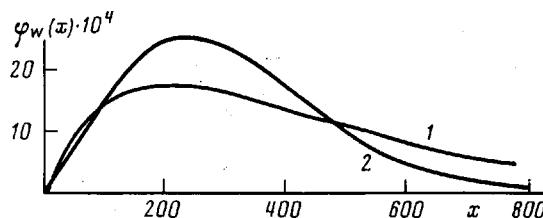


Рис. 2. Кривые ММР образца 5: 1 – рассчитанная по Флори,  
2 – экспериментальная

Если коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  в ходе полиэтерификации меняется сложным образом и наблюдается как увеличение его, так и стабильность или даже уменьшение в зависимости от температуры реакции и фиксируемых моментов времени, то стандартное отклонение  $\sigma_w$  всегда увеличивается по мере возрастания степени завершенности реакции. В этом отражается тот факт, что при большей глубине полиэтерификации растет величина максимальной степени полимеризации образующихся молекул [2]. Действительно, из расчетов максимальной степени полимеризации  $A$  для образцов 1–11 получены следующие значения величины  $A$ , расположенные по порядку номеров образцов полиарилата 281, 342, 629, 948, 2025, 370, 540, 722, 380, 520 и 670.

Вся совокупность данных по ММР полиарилатов, полученных методом низкотемпературной неравновесной поликонденсации в растворе, свидетельствует о своеобразии происходящих процессов роста макромолекул, которые осложняются какими-то другими процессами. По-видимому, они приводят к частичному выключению функциональных групп из реакции полиэтерификации (что часто называют блокированием функциональных групп). Сама узость распределения, столь отчетливо обнаруживающаяся во всех наблюдавшихся случаях неравновесной поликонденсации в растворе, вряд ли может быть объяснена одним лишь уменьшением химической активности функциональных групп с ростом длины макромолекул. Слишком значительны эффекты, чтобы такое объяснение можно было считать исчерпывающим. Кроме того, сложная зависимость между температурой полиэтерификации и ходом изменения ММР своим возникновением должна быть обязана другим причинам. Нам представляется, что процесс изменения ММР согласуется со следующим.

В первоначальный период, когда находящиеся в большой концентрации низкомолекулярные соединения, реагируя между собой, образуют макромолекулы с нарастающей молекулярной массой, происходит постепен-

пенное увеличение полидисперсности. Затем все в большей мере сказывается уменьшение вероятности образования связи с ростом цепи или с течением времени, если имеют место, например, более медленные, чем прямая реакция, процессы выключения функциональных групп из числа участвующих в полиэтерификации. В этот период происходит накопление макромолекул с некоторой промежуточной молекулярной массой, чему соответствует уменьшение полидисперсности. В подтверждение таких представлений можно сослаться, например, на работу Нанда и Джейн [3]. Когда процессы выключения функциональных групп прекращаются (в силу, допустим, исчерпания примесей, приводивших к побочным реакциям), появляется возможность для смешения ММР в сторону больших молекулярных масс. Растет высокомолекулярный «хвост», и снова увеличивается полидисперсность. Если к тому моменту, когда резко понижается роль «выключения» функциональных групп, практически заканчивается и поликонденсация, то последнего периода нарастания полидисперсности не будет. В таком случае можно ожидать также и меньшего абсолютного значения молекулярных масс. Именно такого рода явление наблюдается при повышенных температурах реакции.

Сложная зависимость между изменением ММР во времени, с одной стороны, и температурой реакции — с другой, может быть результатом заметной разницы между температурными коэффициентами скоростей прямой и побочной (или побочных) реакций [4]. То, что в условиях рассматриваемого нами метода низкотемпературной поликонденсации могут иметь место побочные реакции, следует из работы [5], в которой указывается на наличие в реакционной среде следов влаги, т. е. возможности гидролиза хлорангидридных групп. Кроме того, известно влияние на поликонденсацию примесей в триэтиламине [5]. Следует еще учесть зависимость результатов синтеза от порядка введения компонентов в реакционную смесь [6]. Все это, включая и понижение молекулярной массы полимера при длительной предварительной выдержке смеси хлорангидрида терефталевой кислоты с триэтиламином до начала реакции [6], дает основание предполагать такие взаимодействия между реагентами, которые могут приводить к выключению активных функциональных групп из числа участвующих в полиэтерификации. Вызванное этим сужение распределения не определяется одной лишь степенью завершенности реакции и, следовательно, предположение о постоянстве вероятности образования связи приходит в противоречие с опытом.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 IX 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Т. М. Орлова, Высокомолек. соед., A16, 1673, 1974.
2. Т. М. Орлова, Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 213, 1128, 1973.
3. V. S. Nanda, S. C. Jain, J. Chem. Phys., 49, 1318, 1968.
4. А. И. Тарасов, Диссертация, 1973.
5. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., A11, 73, 1969.
6. А. В. Васильев, Диссертация, 1971.

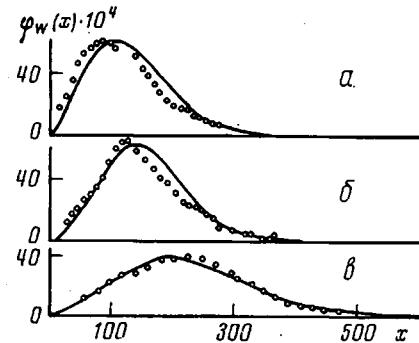


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) кривые ММР полиарилатов. Температура синтеза 30°, продолжительность 10 (а), 25 (б) и 120 мин. (в)