

14. В. А. Закревский, В. Е. Корсунков, Высокомолек. соед., А14, 955, 1972.
15. Сомма Дзюнкити, РЖХим, 1971, 11C186.
16. Н. Kashiwabara, S. Shimada, J. Sohma, ESR Appl. Polymer Res., New York — Stockholm, 1973, p. 275.
17. А. Д. Антонова, И. Г. Ахвледиани, Н. А. Словохотова, Высокомолек. соед., Б18, 806, 1976.
18. Л. В. Гуревич, Г. В. Каракеевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, «Наука», 1974.

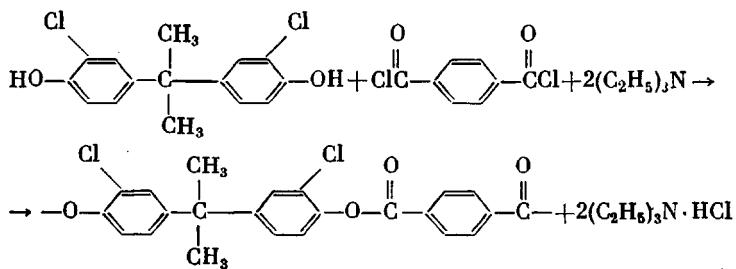
УДК 548.3

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Коршак В. В., Васиев В. А., Горшков А. П.,
Виноградова С. В., Бабчиницер Т. М., Цваникин Д. Я.*

При исследовании в области кристаллических полимеров особый интерес представляет установление закономерностей формирования их структуры в процессе синтеза. В этой связи при изучении кристаллизации полиарилатов большое значение приобретают данные, характеризующие те стадии поликонденсации, на которых происходит формирование структуры полимеров, а также зависимость степени кристалличности от молекулярной массы полиарилатов, кинетических особенностей процесса и свойств реакционной среды. Результаты такого исследования должны способствовать решению задачи о направленном регулировании структуры полиарилатов с целью получения высококачественных полимеров с определенным комплексом свойств.

Настоящее исследование проведено на примере политетрафталата дихлордиана, полученного методом акцепторно-катализитической поликонденсации в присутствии триэтиламина



Исходные соединения и растворители очищали по описанным методикам [1, 2]. Полиарилаты получали по методике [3].

Характеристические вязкости растворов полиарилатов в 1,1,2,2-тетрахлорэтане определяли при 25°.

Средневязкостную молекулярную массу полимеров вычисляли по формуле $[\eta] = 1,518 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_v^{0,596}$ [4].

Дифрактограммы порошкообразных образцов полиарилатов снимали на дифрактометре «ДРОН-1» с CuK_{α} -излучением. Степени кристалличности полимеров определяли методом выделения аморфного гало на дифрактограммах [3].

Способность полиарилатов к набуханию изучали при 25° в парах растворителя на приборе [5].

Осажддающую способность органических сред определяли при титровании двух миллилитров стандартного 0,1%-ного раствора политетрафталата дихлордиана в дихлорэтане до появления первых следов выпадения полиарилатов из раствора.

Данные, полученные при исследовании акцепторно-катализитической полизетерификации в гетерогенной системе [3], позволяют заключить, что

физическая структура полимера формируется на ранних стадиях его синтеза, а именно на стадии выпадения олигоарилатов из реакционной среды.

Исследование закономерностей акцепторно-катализитической полизерификации в гомогенной системе, проведенное в настоящей работе, показало, что и в этих условиях возможно получение кристаллических полимеров на начальных стадиях реакции. Так, олигоарилаты, полученные в дихлорэтане в присутствии триэтиламина, взятого в количестве меньшем, чем стехиометрическое, и высаженные из раствора метанолом, имели в интервале характеристических вязкостей от 0,11 ($\bar{M}_v \sim 1300$) до 0,16 дл/г ($\bar{M}_v \sim 2600$)

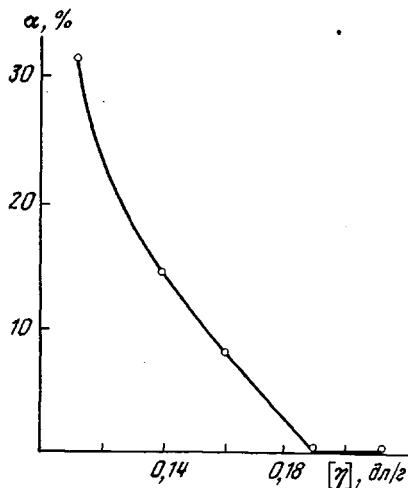


Рис. 1

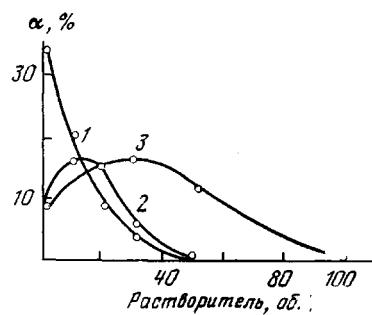


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени кристалличности α от характеристической вязкости олигоарилатов, синтезированных в гомогенной системе (в дихлорэтане). Осадитель — метанол

Рис. 2. Зависимость степени кристалличности политефталата дихлордиана от состава реакционной среды

Полиарилаты получены в смесях осадителя с растворителем полимера: ацетон — дихлорэтан (1), гептан — дихлорэтан (2) и гептан — толуол (3). Температура синтеза 30°, концентрация исходных соединений 0,20 моль/л, последовательность введения мономеров в сферу реакции: бисфенол, триэтиламин, дихлорангидрид

кристаллическую структуру (рис. 1). Однако с увеличением молекулярной массы степень кристалличности олигоарилатов падает и при характеристической вязкости 0,19 дл/г и выше олигоарилат в процессе высаждения из раствора не кристаллизуется. Найденная зависимость степени кристалличности от молекулярной массы олигоарилатов позволяет объяснить формирование аморфной структуры политефталатов дихлордиана, синтезированных в гомогенной системе, тем, что после проведения реакции образуются полимеры, молекулярная масса которых значительно превосходит молекулярную массу полиарилатов, способных кристаллизоваться при высаждении из этой реакционной смеси. Следовательно, при синтезе методом акцепторно-катализитической полизерификации высокомолекулярных кристаллических полиарилатов необходимо создание условий, способствующих выпадению на начальных стадиях реакции низкомолекулярных, легко кристаллизующихся полиарилатов.

При обычных способах проведения процессов используют практически одновременную загрузку исходных мономеров и акцептора-катализатора. В таких условиях высокая скорость поликонденсации и быстрое возрастание молекулярной массы могут затруднить кристаллизацию выпадающих из реакционной среды олигоарилатов. С этих позиций одним из возможных вариантов получения полиарилатов с высокими степенями кристаллично-

сти могло быть создание условий, уменьшающих скорость полиэтерификации на стадии образования и выпадения низкомолекулярных полиарилатов.

Для решения указанной задачи была использована постепенная дозировка реагентов в сферу реакции, замедляющая скорость роста макромолекул на начальной стадии полиэтерификации.

В основе этого метода лежит ранее установленный факт, согласно которому акцепторно-катализическая полиэтерификация имеет суммарный третий порядок — первый по каждому из реагентов

$$w = k_3 \cdot C_{xa} \cdot C_\Phi \cdot C_{ta},$$

где w — скорость полиэтерификации; k_3 — константа скорости, $\text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$; C_{xa} , C_Φ , C_{ta} — текущие концентрации хлорангидридных групп, фенольных групп и третичного амина, $\text{моль}/\text{л}$ [6].

Замедление скорости процесса, как следует из приведенного выражения, может быть осуществлено уменьшением концентрации одного или нескольких реагентов, что, в свою очередь, можно достигнуть постепенным введением реагентов в реакционную сферу. Как видно из таблицы (опыты 2, 4, 5), постепенная дозировка реагентов в сферу реакции в условиях поликонденсации в гетерогенной системе в среде осадителя приводит к повышению степени кристалличности с 35 до 50–60%.

Влияние способа введения исходных соединений в сферу реакции на степень кристалличности политефталата дихлордиана

(Продолжительность реакции в ацетоне 1 час; 30°; концентрация мономеров 0,20 моль/л; выход полиарилатов 92–99%)

Опыт, №	Способ введения последнего компонента в сферу реакции	[η], дл/с	Степень кристалличности, %
1	Раствор дихлорангидрида вводили в течение нескольких секунд	0,91	35
2	Раствор дихлорангидрида вводили 10 мин.	0,87	60
3	Триэтиламин вводили в течение нескольких секунд	0,53	35
4	Триэтиламин вводили 10 мин.	0,56	55
5	Растворы триэтиламина и дихлорангидрида вводили 15 мин.	0,42	47

Изменение свойств реакционной среды также позволяет влиять на формирование структуры полимеров в процессе акцепторно-катализической полиэтерификации.

Результаты, полученные в настоящей работе при проведении поликонденсации в смесях растворителя с осадителем, показывают, что в некоторых бинарных смесях степень кристалличности возрастает при увеличении количества осадителя в смеси до определенного предела, после чего степень упорядоченности структуры полимеров понижается, т. е. зависимость степени кристалличности от состава бинарной смеси имеет вид кривой с максимумом (рис. 2). Исходя из описанных выше результатов (рис. 1), можно было ожидать иной зависимости, так как увеличение количества осадителя в бинарной смеси ухудшает растворимость полиарилатов в реакционной среде, что должно приводить к осаждению на начальных стадиях полиэтерификации все более низкомолекулярных олигоарилатов и соответственно способствовать образованию политефталатов дихлордиана с более упорядоченной структурой. Следовательно, на формирование структуры полиарилатов влияет не только способность реакционной среды осаждать низкомолекулярные полиарилаты, но и другие ее свойства.

Литературные данные [7–9], а также результаты, полученные нами при изучении влияния степени набухания полиарилата в парах растворителя на его кристаллизацию [3], позволяют предположить, что одним из факторов, оказывающих непосредственное влияние на формирование структуры полимеров, является набухание выпадающих из реакционной сферы

олигоарилатов, увеличивающее подвижность макромолекул и, как следствие этого, облегчающее их кристаллизацию при выпадении из реакционного раствора.

В настоящей работе количественно изучено влияние на структуру полиарилатов двух важнейших свойств реакционной среды — осаждающей способности и степени набухания в ней полимера. Для этого, по данным титрования бинарными смесями органических растворителей раствора политефталата дихлордиана в дихлорэтане, были изучены осаждающие способности реакционных сред, в которых проводили синтезы полиарилатов, что позволило оценить изменения этой характеристики в зависимости

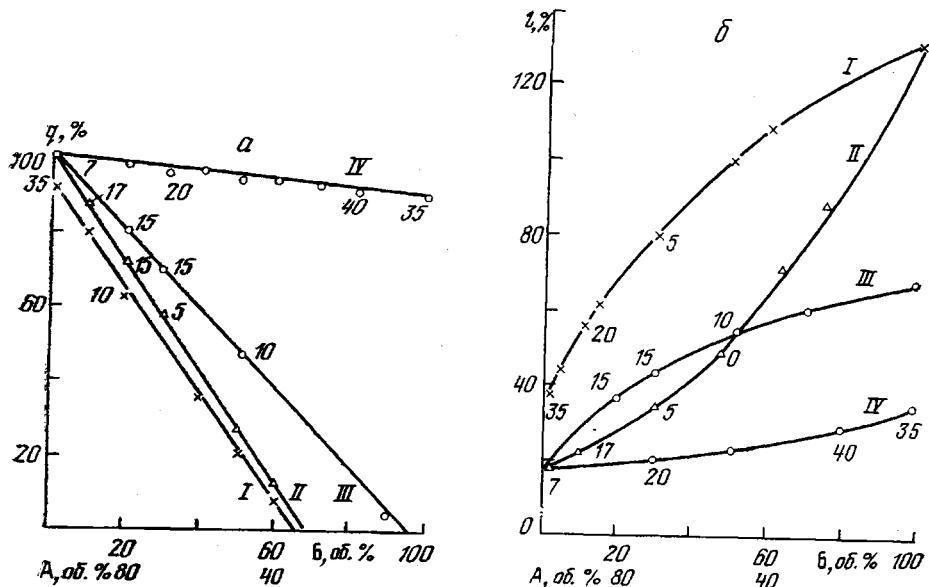


Рис. 3. Зависимость от состава бинарной смеси ее осаждающей способности q политефталата дихлордиана (а) и степени набухания l пленок этого полимера (б). Полиарилат получен в дихлорэтане при 30° , $[\eta] = 0,60 \text{ дL/g}$

I — ацетон (А) — дихлорэтан (Б); II — гептан (А) — дихлорэтан (Б); III — гептан (А) — толуол (Б); IV — гептан (А) — ацетон (Б). Цифры на кривых — степени кристалличности полиарилатов, синтезированных в бинарных смесях (б — состав паров соответствует составу бинарной смеси растворителей, в которой проводили синтез)

от состава реакционной среды (рис. 3, а). Степень набухания полиарилатов определяли на плечевых образцах политефталата дихлордиана, выдержанных в парах растворителей до равновесного набухания (рис. 3, б). К сожалению, количественные данные по этим свойствам для смесей ацетон — дихлорэтан, гептан — дихлорэтан и гептан — толуол, зависимости степени кристалличности от состава которых приведены на рис. 2, показывают, что при значительных изменениях степени набухания существенно меняется и осаждающая способность бинарной смеси, т. е. для данных смесей растворителей объяснение полученных зависимостей возможно лишь при рассмотрении совместного воздействия этих свойств реакционной среды на структуру полимера. Например, в бинарных смесях, содержащих гептан, обладающий очень высокой осаждающей способностью (осаждающая способность гептана принята за 100 %) и низкой способностью вызывать набухание полимера, введение растворителя приводит к возрастанию степени набухания полимера в этой смеси и понижению осаждающей способности реакционной среды (рис. 3). При этом, как видно из кривых 2 и 3, рис. 2, кристаллизующее воздействие, которое оказывает на структуру полиарилата увеличение подвижности макромолекул вследствие возрастания степени набухания, до определенного содержания растворителя

в смеси (10–30 об. %) превышает аморфизующее воздействие понижения осаждающей способности реакционной среды. В результате этого степень кристалличности синтезируемых полиарилатов возрастает. Последующее увеличение количества растворителя в бинарной смеси сопровождается уменьшением степени кристалличности политетрафталата дихлордиана, что, по-видимому, связано с осаждением олигоарилатов с достаточно высокой молекулярной массой, при которой их кристаллизация затруднена.

Другой вид имеет зависимость степени кристалличности полиарилата от состава смеси ацетон — дихлорэтан (рис. 2, кривая 1). В этом случае увеличение содержания в смеси хорошего растворителя полиарилата (дихлорэтана) сразу же понижает степень кристалличности образующихся полимеров. Одной из причин такого характера зависимости степени кристалличности полиарилата от состава бинарной смеси может быть кинетический фактор. Ранее проведенными исследованиями установлено, что акцепторно-кatalитическая полизетерификация в дихлорэтане протекает с очень высокой скоростью, которая превосходит скорость реакции в ацетоне [3, 6]. Как следствие этого, увеличение доли дихлорэтана в смеси будет способствовать росту скорости акцепторно-катализитической полизетерификации, что затрудняет кристаллизацию полиарилатов и, в конечном итоге, уменьшает степень кристалличности полимера.

Таким образом, изменяя соотношение осадителя и растворителя и тем самым изменения осаждающую способность реакционной среды, степень набухания в ней полиарилатов и скорость реакции, можно регулировать степень кристалличности образующихся полимеров в широких пределах. Для каждой смеси осадителя с растворителем имеется состав с наиболее благоприятным сочетанием способности осаждать полимер и вызывать его набухание, при котором достигается максимальное упорядочение структуры полиарилатов. Общим для всех изученных бинарных смесей является то, что полимеры с наиболее высокими степенями кристалличности образуются в реакционных средах, в которых степень набухания политетрафталата дихлордиана составляет 20–45%, а осаждающая способность бинарной смеси относительно осаждающей способности гептана находится в пределах 70–95% (рис. 3).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. В. Васильев, В. А. Васнецов, Высокомолек. соед., A15, 2015, 1973.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Высокомолек. соед., A10, 1329, 1968.
3. В. В. Коршак, Д. Я. Цванкин, Т. М. Бабчинциер, А. П. Горшков, В. А. Васнецов, А. В. Васильев, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 1259, 1976.
4. А. В. Васильев, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1971.
5. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Коллоидн. ж., 23, 346, 1961.
6. В. В. Коршак, В. А. Васнецов, С. В. Богатков, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова, Реакцион. способн. органич. соед., 10, 375, 1973.
7. С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, ВИНИТИ, Деп. № 698, 1975; РЖХим, 1975, 17C97.
8. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967.
9. G. Kampf, Kolloid-Z., 172, 50, 1960.