

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 541(64+24):542.954

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ**

*Соколов Л. Б.*

Предложен простой способ оценки изменения ММР полимера, получаемого при поликонденсации; метод основан на сравнении зависимости характеристической (или логарифмической) вязкости от величины, обратной числу концевых групп при различных условиях проведения процесса. Этим способом проанализированы особенности некоторых необратимых процессов поликонденсации.

Знание изменения ММР продуктов в ходе поликонденсации или при варьировании условий проведения процесса имеет важное значение для вскрытия особенностей того или иного случая поликонденсации. Большое значение это имеет для необратимых (и особенно гетерофазных) процессов поликонденсации, где имеется много причин [1] отклонения хода процесса от классического описания поликонденсации по Флори. Действительно, для ряда необратимых процессов поликонденсации значение коэффициента полидисперсности  $M_w/M_n$ , характеризующего ширину ММР, существенно отличается от значения 2, предсказываемого теорией Флори, и может быть как меньше, так и больше двух: в работе [2] указаны значения от 1,05 до 43. Изменение значения  $M_w/M_n$  в зависимости от условий проведения процесса, указывающее на изменение характера протекания процесса, для межфазной поликонденсации отмечено в монографии [3].

Таким образом, знание изменения коэффициента полидисперсности может дать ценную информацию об особенностях протекания процессов поликонденсации в конкретных системах и условиях. Кроме того, это важно и в практическом плане, поскольку позволяет определить условия синтеза полимера, оптимальные в отношении требуемого значения  $M_w/M_n$ . Однако определение коэффициента полидисперсности из значений, независимо определяемых  $M_w$  и  $M_n$ , является сложной и трудоемкой задачей.

Для решения целого ряда задач (особенно качественных) достаточным бывает знать характер изменения ММР (сужение или уширение) при варьировании условий синтеза. При сравнительном исследовании различных способов и условий синтеза одного и того же полимера информацию об изменении его ММР можно получить гораздо более простым путем, чем сравнением абсолютных значений  $M_w/M_n$ .

В настоящей работе рассмотрен один из возможных простых способов оценки изменения ММР полимера при синтезе его различными способами или в различных условиях.

**Обоснование способа.** Продукт каждой стадии процесса поликонденсации может быть охарактеризован как средней молекулярной массой, так и коэффициентом полидисперсности. В ходе процесса происходит увеличение молекулярной массы полимера и изменение его полидисперсности. Поэтому ход процесса поликонденсации можно изобразить графически в координатах  $M_w - M_n$  (рис. 1). Так, процесс поликонденсации, на каждой стадии которого образуется монодисперсный продукт (гипотетический случай), изображен на рис. 1 прямой  $OA$ ; процесс, при котором на каждой стадии  $M_w/M_n=2$ , изображен прямой  $OB$  и т. д. Реальным случаям, когда  $M_w/M_n$  меняется в ходе процесса, будут соответствовать различные кривые, например  $OC$ , причем смещение точек параллельно оси ординат вверх означает уширение ММР, вниз — сужение ММР. Следовательно, кривая  $OC$  описывает процесс поликонденсации, при котором происходит сужение ММР полимера по мере роста макромолекул.

Изложенный подход может быть плодотворно использован и при исследовании влияния какого-либо параметра синтеза (температуры, концентраций реагентов, количества добавок и т. д.) на изменение ММР образующегося полимера. При этом результат опыта при данном значении варьируемого параметра будет соответствовать точке в координатах рис. 1.

Так, например, результаты серии синтезов при возрастающей концентрации мономеров изображены на рис. 1 последовательностью точек 1-5. (Направление стрелок в данном случае указывает на порядок возрастания концентрации мономера в данной серии.) Из сопоставления положения этих точек с прямой  $OB$  следует, что в данных условиях получается полимэр с  $M_w/M_n > 2$ , причем при концентрации более чем определяемой точкой 3, происходит увеличение молекулярной массы с одновременным сужением ММР, а на участке точек 4-5 происходит некоторое уменьшение ММ с одновременным расширением ММР. В координатах  $M_w - M_n$  предлагаемый способ может быть широко использован для выявления особенностей протекания процессов образования различных полимеров в тех или иных системах и условиях.

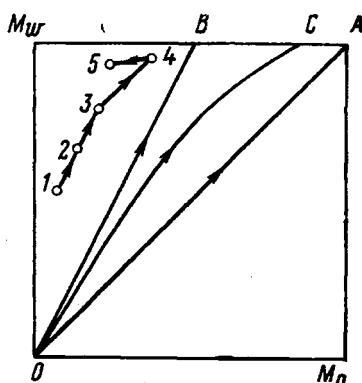


Рис. 1

Рис. 1. Изображение процессов поликонденсации в координатах  $M_w - M_n$  (пояснения в тексте)

Рис. 2. Зависимость  $[\eta]'$  от величины, обратной количеству концевых групп при синтезе поли-*m*-фениленизофталамида в различных системах:

*a* — в эмульсионной системе ТГФ — вода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; *b* — в растворе в диметил-ацетамиде; варьируемый параметр — исходное соотношение диамин : дихлор-ангидрид;  $N$  — число концевых групп

Для сравнительного изучения синтеза одного и того же полимера в разных системах и условиях вместо  $M_w$  и  $M_n$  можно использовать величины, им пропорциональные. Такими величинами являются: для  $M_w$  — характеристическая  $[\eta]$  или логарифмическая  $[\eta]'$  вязкости, для  $M_n$  — величина, обратная количеству концевых групп в полимере. Конечно, использование  $[\eta]$  в качестве меры  $M_w$  является приближением [4], но это можно допустить для качественных выводов.

Ниже приведены и анализируются особенности некоторых процессов поликонденсации на основе вышеизложенного способа.

**Сравнение поликонденсации в эмульсии и растворе.** Данные по синтезу ароматического полимера — поли-*m*-фениленизофталамида — в указанных системах приведены на рис. 2: кривая *a* (точки 1-3-5) — для поликонденсации в эмульсионной системе ТГФ — вода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , кривая *b* (точки 1'-4'-7') — для поликонденсации в растворе в диметилацетамиде.

Из рис. 2 видно, что при получении полимера с низкими и средними молекулярными массами экспериментальные точки лежат очень скученно, практически совпадают. Это еще раз подтверждает высказанную ранее [1] мысль о том, что в каплях эмульсии поликонденсация протекает так же, как в растворе. Это предположение было подтверждено ранее другими экспериментами [1].

Следует обратить внимание на то, что точки 4 и 5 кривой *a* и точки 5', 6', 7' кривой *b*, отвечающие большим значениям варьируемого параметра, чем в соответствующих концевых точках 3 и 4', ложатся на кривые *a* и *b*, полученные при малых значениях варьируемого параметра. Это означает, что влияние варьируемого параметра (в данном случае соотношения диамин : дихлорангидрид) на характеристики полимера при поликонденсации в эмульсии и растворе симметрично относительно его значений, отвечающим концевым точкам 3 и 4'. Этот же вывод следует из анализа первичных экспериментальных кривых [1].

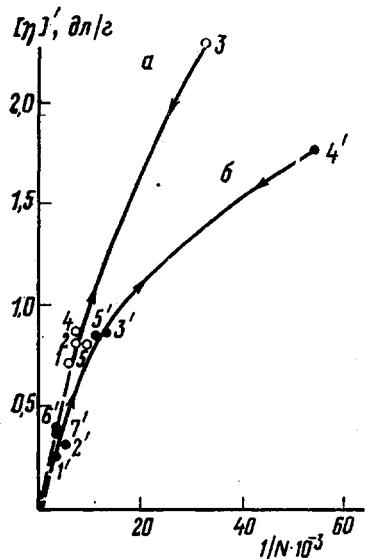


Рис. 2

Из рис. 2 следует также, что наиболее существенным отличием поликонденсации в эмульсии (по сравнению с поликонденсацией в растворе) при получении высокомолекулярных продуктов является более широкое ММР образующегося полимера (кривая *a* лежит выше кривой *b*). Этот вывод хорошо согласуется с прямыми определениями ММР полимеров, полученных этими способами [5].

**Сравнение поликонденсации на границе раздела фаз и в расплаве.** Соответствующие данные по синтезу алифатического полиамида (полигексаметиленсебацинамида) указанными способами приведены на рис. 3. Как видно, на границе раздела фаз полимер получается с более широким ММР: кривые 1-4 и 4-6 лежат выше пунктира, который отвечает поликонденсации в расплаве и, следовательно, неосложненному протеканию поликонденсации (по Флори).

Из рис. 3 следует также, что поликонденсация на границе раздела фаз протекает иначе, чем в расплаве (кривые 1-4 и 4-6 не параллельны пунктирной пря-

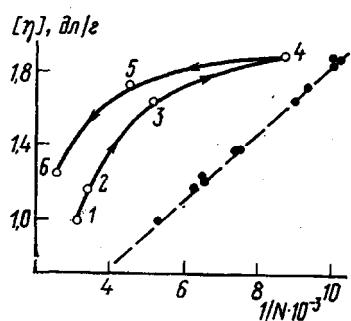


Рис. 3

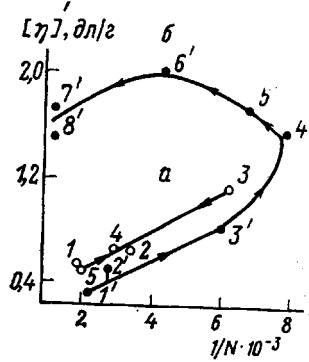


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  от величины, обратной количеству концевых групп при синтезе полигексаметиленсебацинамида в системе  $\text{CCl}_4$  — вода в статических условиях с удалением полимерной пленки (по данным [3]).

Варьируемый параметр — отношение концентраций диамина: дихлорангидрида в соответствующих фазах (пунктир — кривая для поликонденсации в расплаве).

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]'$  от величины, обратной количеству концевых групп при синтезе полиарилатов диана в различных системах:

*a* — в эмульсионной системе ТГФ — вода —  $\text{NaOH}$  —  $\text{NaCl}$ ; *b* — в системе метиленхлорид —  $\text{NaOH}$  — катализатор [6]; варьируемый параметр — исходное соотношение дихлорангидридов: бисфенол

мой). Это соответствует принятым в настоящее время представлениям об особенностях межфазной поликонденсации [1, 3]. Очень интересным представляется нам факт «раздвоения» зависимости  $[\eta]$  от величины, обратной количеству концевых групп: кривые 1-4 и 4-6, отвечающие меньшим и большим, чем в концевой точке 4, значениям варьируемого параметра, не совпадают друг с другом. Это означает, что влияние варьируемого параметра (в данном случае соотношения концентраций диамина: дихлорангидрида) при межфазной поликонденсации не симметрично относительно концевой точки 4. Это отличает межфазную поликонденсацию от поликонденсации в растворе и эмульсии (ср. с рис. 2).

Из рис. 3 видно, что при значениях варьируемого параметра больших, чем определяемые точкой 4, происходит уширение ММР полимера (кривая 4-6 лежит выше кривой 1-4). Таким образом, использование при поликонденсации на границе раздела фаз очень большого избытка амина (по концентрации) приводит к получению полимера с очень широким ММР.

Следует подчеркнуть, что наличие точек, подобных точке 4 на рис. 3, где процесс существенно меняет свой характер (кривая влияния варьируемого параметра раздваивается), является, по-видимому, одной из характерных особенностей гетерофазных способов поликонденсации.

**Сравнение поликонденсации в различных гетерогенных системах.** Данные по сравнению поликонденсации бисфенолов и дихлорангидридов карбоновых кислот (синтез полиарилатов) в различных гетерогенных системах приведены на рис. 4. Исследовали поликонденсацию в системах: *a*) ТГФ — вода —  $\text{NaOH}$  —  $\text{NaCl}$  (прямая 1-3-5) и (*b*) метиленхлорид — вода —  $\text{NaOH}$  — катализатор (кривая 1'-4'-8').

Из рис. 4 видно, что поликонденсация указанных соединений в системе *a* проходит без каких-либо осложнений (прямая 1-3-5 рис. 4 похожа на прямую для поликонденсации в расплаве (см. пунктир рис. 3)); кроме того, влияние варьируемого параметра при этом симметрично: точки 4 и 5 лежат на той же прямой, что и точки 1, 2, 3. Совершенно иной характер носит поликонденсация тех же соедине-

ий в системе б. В этом случае процесс имеет как бы два варианта: образование сравнительно низкомолекулярных продуктов (участок 1'-4') и образование высокомолекулярных полимеров (участок 4'-8'). При изменении варьируемого параметра (в данном случае отношения дихлорангидрида бисфенол) до предела, определяемого точкой 4' (в данном случае 95 : 100), образуется сравнительно низкомолекулярный полимер, но с достаточно узким ММР; при дальнейшем увеличении варьируемого параметра (участок 4'-8') характер процесса резко меняется; при сравнительно незначительном изменении средней молекулярной массы резко возрастает полидисперсность полимера: участок 4'-8' лежит выше, чем участок 1'-4'. При анализе процесса синтеза полиарилатов в системе б методом концевых групп также обнаружены две стадии образования полиарилатов в этой системе [6].

Таким образом, имея в своем распоряжении данные по характеристической (логарифмической) вязкости полимера и количеству концевых групп, можно сделать важные выводы относительно особенностей протекания процессов поликонденсации в различных системах и условиях. Поскольку  $[\eta]$  и  $[\eta]'$  использованы в данном способе как мера  $M_w$ , то этот способ наиболее корректен для анализа процессов синтеза жесткоцепных полимеров, для которых показатель  $\alpha$  в уравнении  $[\eta] = KM^\alpha$  близок к единице. Это как раз и важно для такого рода полимеров, где практически не существует простых и быстрых методов определения абсолютных значений  $M_w$  и  $M_n$ . С этой точки зрения объекты, проанализированные в настоящей работе, оказались удачными: значения  $\alpha$  для полимеров, отраженных на рис. 2 и 3, составляют соответственно 0,8–0,9 и 0,96 [3, 5]. Хотя для полиарилатов (рис. 4)  $\alpha=0,65$ \* [7], сделанные выводы следует считать вполне достоверными, поскольку они являются сравнимыми по синтезу одного и того же полимера.

Предложенным способом обнаружен ряд особенностей протекания процессов поликонденсации в различных системах и условиях. Из них наиболее существенным нам представляется наличие особых точек при межфазных процессах, в которых резко меняется характер процесса. Следует ожидать, что предлагаемый метод окажется полезным при изучении поликонденсационных процессов синтеза и других полимеров в различных системах и условиях.

Всесоюзный научно-исследовательский  
инstitut sinteticheskikh smol

Поступила в редакцию  
5 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966, стр. 332.
- В. В. Коршак, В сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 127.
- П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970, стр. 440.
- А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколопян, Кинетика полимеризационных процессов, «Химия», 1975, стр. 314.
- Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1978, стр. 253.
- Т. В. Кудим, Л. Б. Соколов, В. С. Наумов, А. Н. Шевченко, Высокомолек. соед., А21, 1401, 1979.
- В. В. Коршак, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, В сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, стр. 29, 253.
- О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева, Поликарбонаты, «Химия», 1975, стр. 123.

#### COMPARATIVE EVALUATION OF THF CHANGE OF THE MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF A POLYMER DURING A POLYCONDENSATION AT VARIOUS CONDITIONS

*Sokolov L. B.*

#### Summary

The simple method for the evaluation of the change of the MMD of a polymer obtained in the polycondensation has been proposed based on the comparison of the dependence of the intrinsic viscosity on the value inversely proportional to the number of terminal groups at various conditions of the process. The peculiarities of some irreversible processes of the polycondensation were analyzed by this method.

\* Из сравнения с данными работы [8] для поликарбонатов ( $\alpha=0,80$ ) следует ожидать для полиарилатов большего значения  $\alpha$ , чем 0,65.