

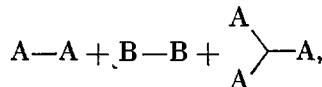
УДК 541(64+24)

**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ПАРАМЕТРОВ  
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ С КОРОТКИМИ ВЕТВЯМИ**

**Фармазян З. М., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В.**

Установлено соответствие экспериментальных и рассчитанных по теории Штокмайера степеней полимеризации. Показана правомерность оценки разветвленности (числа центров разветвления  $m$  и длин ветвей  $\bar{x}_B$ ) по теории Зимма – Штокмайера в растворителе, близком к  $\theta$ -рассмотрителю. Отмечено некоторое влияние концентрации реакционной среды на топологию разветвленных макромолекул.

Работы, посвященные оценке структуры разветвленных полимеров, касаются, в основном, полимеров с длинноцепной разветвленностью [1–4]. Наибольший интерес представляют хаотически разветвленные полимеры, так как они могут образоваться в процессе синтеза, при переработке полимеров в изделия или при термических превращениях, определяя свойства полимера. Поликонденсационные полимеры отличаются, как известно, сравнительно низкой ММ, в связи с чем при исследовании разветвленных поликонденсационных полимеров встречаются определенные трудности. Поликонденсация би- и полифункциональных мономеров дает возможность получения модельных хаотически разветвленных полимеров. В своей работе мы рассматриваем реакцию типа



где  $A-A$  и  $B-B$  – бифункциональные мономеры с функциональными

группами  $A$  и  $B$ ,  $\begin{array}{c} A \\ \diagup \\ \diagdown \\ A \end{array}$  – трифункциональный компонент с группами  $A$ .

Избыток функциональных групп подобран таким образом, чтобы получить растворимый полимер, не содержащий гель-фракции, и с определенной степенью разветвленности. Вопрос об оценке степени разветвленности, а именно числа центров разветвления, длины ветвей, их распределения в полимере мы рассматриваем с тех же основных позиций, на которых построены теоретические работы.

В основу теоретического рассмотрения процесса трехмерной поликонденсации Флори положены следующие условия [5]: равная реакционная способность всех функциональных групп, принимающих участие в реакции; независимость реакционной способности функциональных групп от ММ; отсутствие циклообразования; гомогенность исходной реакционной смеси.

При соблюдении этих условий выполняется основное положение трехмерной поликонденсации – постоянство состава макромолекул.

Исходя из стехиометрических соотношений компонентов мы приходим к следующим выражениям для оценки молекулярно-массовых параметров и степени разветвленности исследуемых полимеров.

При эквивалентном соотношении бифункциональных мономеров  $A-A$  и  $B-B$  дополнительное количество функциональных групп  $A$  трифункционального компонента приводит к следующему соотношению:

$$n_{A_n} : n_{B_n} : m = 1 : 1 : \gamma,$$

где  $m$  – количество трифункционального компонента;  $\gamma$  – его доля, равная  $m/n_{B_n}$ ;  $n_{A_n}$  – количество бифункционального компонента  $A-A$ ;  $n_{B_n}$  – коли-

чество бифункционального компонента В–В. Среднечисловую степень полимеризации определяли как

$$x_n = \bar{n}_{A_n} + \bar{n}_{B_n} + m = \bar{n}_{B_n} \left( 1 + \frac{\bar{n}_{A_n}}{\bar{n}_{B_n}} + \gamma \right) = \bar{n}_{B_n} (2 + \gamma), \quad (1)$$

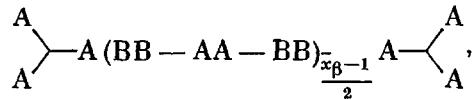
где  $\bar{n}_{A_n}$  и  $\bar{n}_{B_n}$  – среднечисловые значения остатков мономеров А–А и В–В. Поскольку в реакционной системе групп В несколько меньше, чем групп А, то полная степень завершенности реакции по группам В должна быть равна 1, т. е.  $P_B=1$ . Максимально достижимый коэффициент полимеризации при этом будет определяться соотношением

$$\bar{x}_n = \frac{1 + \frac{\bar{n}_{A_n}}{\bar{n}_{B_n}} + \gamma}{1 + \frac{\bar{n}_{A_n}}{\bar{n}_{B_n}} + \gamma - 2P_B} = \frac{2 + \gamma}{2 + \gamma - 2P_B} \frac{\gamma + 2}{\gamma}.$$

Подстановкой взятых в нашей работе соотношений компонентов в уравнение Штокмайера [6] мы получили уравнение для расчета теоретического значения  $\bar{x}_w$

$$x_w = 1 + \frac{P_B^2 \left( \frac{2}{2+3\gamma} \right) \left( \frac{6\gamma+2}{2+3\gamma} + P_B + 2 \right)}{\left[ 1 - P_B^2 \cdot \frac{2(6\gamma+2)}{2+3\gamma} \right] P_B \left( \frac{1+\gamma}{2+3\gamma} + \frac{1}{2} \right)} \quad (2)$$

При указанном выше мольном соотношении исходных компонентов в среднем на одну макромолекулу приходится один центр разветвления, а величина  $\gamma$  определяет среднюю длину ветви. Термином «длина ветви» мы обозначаем в данном случае число валентно-связанных остатков бифункциональных мономеров между трифункциональными



где  $\bar{x}_\beta$  – средняя длина ветви.

При  $\bar{n}_{A_n} = \bar{n}_{B_n}$

$$\bar{x}_{\beta_n} = \frac{2}{2\gamma + 2 + \gamma/\bar{x}_n} \quad (3)$$

Распределение по длинам ветвей в образце по фракциям можно характеризовать по аналогии с распределением линейных полимеров коэффициентом полидисперсности

$$\frac{\bar{x}_{\beta_w}}{\bar{x}_{\beta_n}} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} \cdot \frac{2\gamma \cdot \bar{x}_n + \left( 1 + \frac{\bar{n}_{A_n}}{\bar{n}_{B_n}} + \gamma \right)}{2\gamma \cdot \bar{x}_w + \left( 1 + \frac{\bar{n}_{A_n}}{\bar{n}_{B_n}} + \gamma \right)}$$

При  $x \rightarrow \infty$  этот коэффициент полидисперсности стремится к единице. Поэтому независимо от полидисперсности образца (или фракции) с ростом ММ выбор типа усреднения коэффициентов полимеризации для расчета длины ветвей становится несущественным.

В низкомолекулярных фракциях существует зависимость длины ветви от коэффициента полимеризации макромолекулы, описываемая уравнением (3). В данной работе поставлена задача оценить молекулярно-массовые параметры продуктов трехмерной поликонденсации и распределение длин ветвей исходя из приведенных выше соотношений и сравнить влияние условий синтеза на эти параметры.

Исследовали разветвленные полиарилаты (ПАР), синтезированные по методике работы [7] на основе двух бифункциональных мономеров: дихлорангидрида терефталевой кислоты (В–В) и 2-фенил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимида (А–А), а также трифункционального мономера – 3,3-бис-(4-оксифенил)фталимида. Последний мономер добавляли в избыток ( $\gamma=0,3$  моля) к эквимольному количеству бифункциональных мономеров, вследствие чего получали определенную длину ветви. Синтез проводили в среде высококипящего растворителя –  $\alpha$ -хлорнафталина при концентрации исходных бифункциональных компонентов в реакционном растворе  $2,0 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup> (образец ПАР-1) и  $0,2 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup> (образец ПАР-2). Температуру реакционной среды повышали ступенчато до 493К, и при этой температуре реакцию проводили в течение 10 ч при постоянном перемешивании. Ранее было показано [7], что этого времени достаточно для того, чтобы прореагировали все функциональные группы мономера В–В.

Таблица 1  
Характеристика исследованных образцов

Образец	Концентрация реакционной среды, моль/м <sup>3</sup>	$\bar{x}_w$	$\bar{x}_n$	$\bar{x}_w/\bar{x}_n$	$\bar{x}_w^*$
		вычислено			найдено
ПАР-1	$2,0 \cdot 10^{-3}$	32,8	7,67	4,3	22,4
ПАР-2	$0,2 \cdot 10^{-3}$	32,8	7,67	4,3	30,0

\*  $\bar{x}_w = \frac{M_w}{M_n}$ ,  $M_n = \frac{M'_A + M'_B + \gamma \cdot M_{\perp}}{n_A + n_B + \gamma}$ , где  $M'_A$   $M'_B$  – ММ остатков бифункциональных мономеров (А–А), (В–В);  $M_{\perp}$  – ММ остатка трифункционального мономера (А<sub>A</sub>–А).

Полимеры были расфракционированы методом распределения между двумя жидкими фазами в системе фенол – тетрахлорэтан (ТХЭ) при соотношении 3:1, осадитель –  $n$ -гептан. Начальная концентрация раствора 1–2%, температура фракционирования 301К.

Для полимеров и их фракций измерены ММ и характеристические вязкости. Последние измеряли в капиллярном вискозиметре при температуре 298±1К в ТХЭ и ТГФ. ММ измеряли в ТГФ методом рассеяния света на фотогониодиффузометре «Fica» в неполяризованном свете при  $\lambda=546$  нм при температуре 298К. Непосредственно перед измерениями растворители очищали перегонкой. Растворы фильтровали через пористые стеклянные фильтры. Концентрацию растворов контролировали по сухому остатку. Инкременты показателя преломления измеряли на рефрактометре типа «Пульфриха» с дифференциальной кюветой. Проверка изменения  $dn/dc$  от ММ для фракций с различной вязкостью показала, что инкременты показателя преломления этих фракций совпадают и равны  $0,237 \pm 0,002$ .

Данные табл. 1 позволяют судить о том, что экспериментальные значения степеней полимеризации удовлетворительно соответствуют теоретической величине, вычисленной по уравнению (2).

Для сравнения экспериментальных и теоретических величин мы использовали значения  $\bar{x}_w$ , а не  $\bar{x}_n$ , поскольку  $\bar{x}_n$  может быть несколько завышено из-за потерь низкомолекулярных фракций. Потери эти неизбежны, так как мономеры и низкомолекулярные фракции не удается выделить из реакционной среды.

Указанное совпадение позволяет предположить, что распределение длин ветвей в образцах также должно соответствовать теоретическому. Сам по себе факт соответствия теории молекулярно-массовых параметров в случае полимера с короткой длиной ветвей закономерен. В самом деле, короткая длина ветви ограничивает возможности варьирования распределения по длинам ветвей. Это становится ясным, если представить себе крайний случай, когда для синтеза взяты только компоненты В–В и А

$\begin{array}{c} \diagup \\ A \end{array} \longrightarrow A$ . В этом случае говорить о распределении длин ветвей не при-

ходится, так как они все одинаковые. Введение бифункционального компонента А–А приводит к тому, что появляются различные варианты распределения длин ветвей. Причем, очевидно, что число возможных спосо-

бов будет увеличиваться с уменьшением доли трифункционального компонента. Таким образом, основываясь на соответствии значений  $\bar{x}_{\text{эксп}}$  и  $\bar{x}_{\text{теор}}$ , мы предполагаем, что и распределение длин ветвей должно соответствовать теоретическому. Это означает, что практически выполняются условия Флори, о которых было сказано выше.

Для сравнения теоретических и экспериментальных величин  $m$  и  $\bar{x}_v$  прежде всего необходимо выбрать и подтвердить правильность выбора соотношения, связывающего степень разветвленности и число центров ветвления. Широко используемый способ оценки разветвленности основан на понижении характеристической вязкости разветвленного полимера относительно линейного аналога равной ММ:  $g_n = [\eta]_p / [\eta]_l$ .

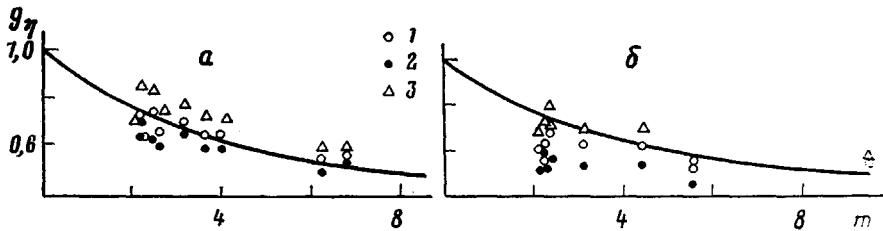


Рис. 1. Зависимость  $g_n \sim m$  для ПАР-1 (а) и ПАР-2 (б). Значения  $g_n$  определены из соотношения  $[\eta]_p / [\eta]_l$  в ТГФ (1), ТХЭ (2) и ТГФ ( $[\eta]_l$  измерена в  $\theta$ -условиях) (3)

Относительно количественных соотношений между  $g_n$  и числом центров разветвления существуют различные мнения [8–11]. В соотношении  $g_n = g^b \left( g = \left[ \left( 1 + \frac{m}{7} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{4m}{9\pi} \right] \right)$  для трифункциональных центров ветвления показатель степени  $b$  может принимать различные значения в зависимости от диапазона ММ, качества растворителя и степени разветвленности. В теоретических работах Зимма – Штокмайера [8] для модельных звездообразных молекул этот показатель равен  $\frac{3}{2}$ , а Зимм и Килб предложили  $b = \frac{1}{2}$ , полагая, что это значение применимо для любого типа разветвленности [9]. Все расчеты этими авторами проведены для невозмущенных гауссовых клубков. В последние годы появились работы, в которых предложены методы оценки степени разветвленности для хаотического типа ветвления [10, 11]. На основании экспериментального материала авторами сделан вывод, что степень  $b = \frac{1}{2}$  характерна при небольших степенях разветвления, с увеличением разветвленности увеличивается и значение показателя « $b$ » до  $\frac{3}{2}$ .

Вопрос о влиянии качества растворителя на величину  $g_n$  и  $b$  рассматривался в работах [12, 13]. Показано, что значения  $m$  совпадают при измерениях вязкости в хороших и плохих растворителях при очень небольшом числе центров разветвления. При исследовании зависимости  $g_n$  от числа центров разветвления авторы указанных работ предполагали отсутствие объемных эффектов, т. е. наличие  $\theta$ -условий для линейных и разветвленных макромолекул. Однако для разветвленных полимеров понятие  $\theta$ -условий неоднозначно, так как при условии равенства нулю второго вириального коэффициента  $A_2$ , коэффициент набухания  $\alpha^3$  не равен 1. Так как для разветвленных полимеров нет реальной возможности экспериментально оценить  $\theta$ -условия, когда  $\alpha^3 = 1$  и  $A_2 = 0$ , возникает задача обойти это препятствие. Первая возможность для этого — найти условия, когда  $A_2 = 0$ , и в этих условиях провести измерения  $[\eta]_p$ . Вторая возможность — определить величины  $g_n$  по  $[\eta]$  в различных растворителях и сравнить эти экспериментальные величины с теоретическими зависимостями  $g = f(m)$ . Мы воспользовались вторым вариантом. Для линейного полимера, как было выяснено в работе [14], в качестве растворителя, близкого к  $\theta$ , мог быть использован ТГФ при 298К. В данном случае мы не можем сказать,

что найдена четкая  $\theta$ -точка, так как в области низких ММ наблюдали зависимость  $\theta$ -температуры от ММ.

Результаты сравнения представлены на рис. 1. В качестве абсциссы использованы значения  $m$ , рассчитанные по уравнению  $m = \frac{\gamma}{2+\gamma} \cdot x$ , ко-

торое следует из уравнения (1). Сплошная линия на рис. 1 соответствует известной теоретической зависимости  $g^{\frac{1}{2}}$  от  $m$ . Как видно, ближе всего к этой кривой расположены точки, соответствующие величинам  $g_{\eta}$ , опреде-

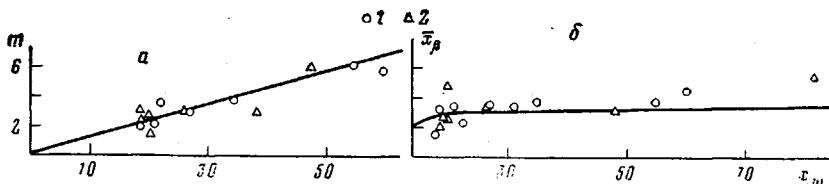


Рис. 2. Зависимость  $m$  (а) и  $\bar{x}_w$  (б) от  $x_w$  для ПАР-1 (1) и ПАР-2 (2)

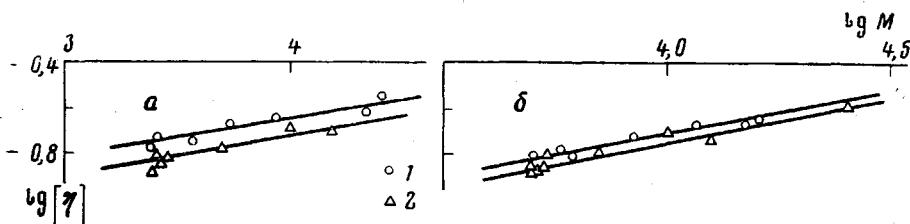


Рис. 3. Зависимость  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$ , полученная в ТХЭ (а), ТГФ (б) для ПАР-1 и ПАР-2 (2)

ляемым по соотношению  $[\eta]_p/[\eta]_n$  при измерении  $[\eta]$  в плохом растворителе ТГФ. Для полимера ПАР-2 близко к теоретической кривой лежат экспериментальные точки, соответствующие измерениям  $[\eta]_p$  в ТГФ, а  $[\eta]_n$  — в  $\theta$ -условиях [14].

Таким образом, мы считаем правомерной оценку числа центров разветвления по теории Зимма — Штокмайера в растворителе, близком к  $\theta$ -растворителю.

На рис. 2 представлены зависимости  $m \sim \bar{x}_w$  и  $\bar{x}_w \sim \bar{x}_w$ , соответствующие  $g_{\eta} = g^{\frac{1}{2}}$  (сплошные линии на этих рисунках построены из стехиометрических соотношений исходных компонентов).

Как следует из рисунка, заметной разницы в соответствии экспериментальных точек теоретическим зависимостям между образцами ПАР-1 и ПАР-2 не видно. Аналогичное соответствие экспериментальных и теоретических величин получено для нефракционированных образцов (табл. 2). Понижение  $[\eta]$  за счет разветвленности в ТХЭ больше, чем в растворителе, близком к  $\theta$ , поэтому оценка числа центров разветвления, полученная из зависимости  $g^{\frac{1}{2}} \sim m$ , дает завышенные значения.

Как следует из данных по распределению длин ветвей, влияние концентрации мономеров на топологию исследованных образцов не столь велико и разница в результатах оценки параметров находится в пределах ошибки эксперимента. Однако если сопоставить данные для нефракционированных образцов с данными для фракций, можно сделать вывод, что некоторое различие, обусловленное концентрацией мономеров при синтезе, все же есть. Оно выражается в том, что в более разбавленном растворе образуется полимер с несколько большей ММ. Сказывается эта разница и на зависимости  $\lg[\eta] \sim \lg M$  (рис. 3), что следует и из значений параметров уравнения Марка — Куна — Хаувинка  $[\eta] = K \cdot M^a$ , причем в хорошем растворителе эта разница заметней (табл. 3).

Таким образом, на модельных разветвленных полимерах с короткими ветвями установлено, что разветвленность резко уменьшает величину  $[\eta]$ ,

а параметр  $g_\eta$  весьма чувствителен не только к степени ветвленности, но и к качеству растворителя. Тем не менее в растворителе, близком к  $\theta$ -рассмотрителю, количественная характеристика разветвленности по данным вискозиметрических измерений достаточно надежна.

Наблюдаемое влияние концентрации мономеров в реакционной среде на топологию разветвленных макромолекул выражается в том, что в более концентрированном растворе образуются менее разветвленные макромолекулы, что может быть обусловлено процессами внутримолекулярного

Таблица 2  
Параметры разветвленности исследованных образцов

Образец	$[\eta]_p$ , $\frac{м^3}{кг}$	$[\eta]_d$ , $\frac{м^3}{кг}$	$g_\eta$	$\bar{x}_\beta$	$\bar{x}_{\beta_n}$ (по уравнению (3))	$[\eta]_p$ , $\frac{м^3}{кг}$	$[\eta]_d$ , $\frac{м^3}{кг}$	$g_\eta$	$\bar{x}_\beta$
ПАР-1	0,168	0,241	0,697	2,6	2,22	0,195	0,296	0,658	2,8
ПАР-2	0,172	0,288	0,610	2,4	2,22	0,210	0,351	0,598	2,35

Таблица 3  
Параметры уравнения Марка – Куна – Хаувинка

Образец	$a$	$K \cdot 10^3$	$a$	$K \cdot 10^3$
ПАР-1	Растворитель ТГФ 0,33	9,5	Растворитель ТХЭ 0,39	6,52
ПАР-2	0,35	7,2	0,42	3,94

циклообразования. Однако отмеченная разница настолько мала, что представленных в данной работе экспериментальных данных недостаточно для более определенных выводов относительно влияния условий синтеза на характеристики разветвленных полиарилатов. Такая возможность появилась при исследовании образцов с «длинными» ветвями, чему будет посвящена наша следующая публикация.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 283.
2. Mendelson R. A., Drott E. F. J. Polymer Sci. B. 1968, v. 6, № 11, p. 796.
3. Домарева Н. М., Будтов В. П. Высокомолек. соед. Б. 1971, т. 13, № 7, с. 505.
4. Будтов В. П., Побосенова Н. Г., Зотиков Э. М., Беляев В. М., Кислов Е. Н., Джалиашвили Ю. М. Пласт. массы. 1975, № 2, с. 33.
5. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. N. Y.: 1953, p. 348.
6. Stockmayer W. H. J. Polymer Sci., 1952, v. 9, № 1, p. 69.
7. Дубровина Л. В., Павлова С. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 752.
8. Zimm B. H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 1301.
9. Zimm B. H., Kilb R. W. J. Polymer Sci., 1959, v. 37, № 131, p. 35.
10. Bohdanecký M. A. Macromolecules, 1977, v. 10, № 5, p. 971.
11. Kurata M., Abe M., Iwata M., Matsushima M. Polymer J., 1972, v. 3, № 7, p. 729.
12. Крон А. К., Птицын О. Б. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 397.
13. Schroder E. Plaste und Kautschuk, 1973, B. 20, № 4, S. 241.
14. Фармазян З. М., Павлова С. А., Дубровина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1582.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
17.IX.1980

**STUDY OF MOLECULAR MASS PARAMETERS OF BRANCHED  
POLYARYLATES WITH SHORT SIDE CHAINS**

***Farmazyan Z. M., Pavlova S.-S. A., Dubrovina L. V.***

**S u m m a r y**

The model branched polyarylates with short side chains have been synthesized and studied. The correspondence of experimental polymerization degrees to values calculated with the aid of Stockmayer theory was found. The validity of the evaluation of branching (the number of branching centers  $m$  and lengths of the side chains  $\bar{x}_s$ ) according the Zimm-Stockmayer theory in the solvent close to the  $\theta$ -solvent was shown. Some influence of the concentration of reaction medium on the topology of branched macromolecules was mentioned.

---