

УДК 541.64:542.954

**К ВОПРОСУ ОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЗАВЕРШАЮЩЕЙ СТАДИИ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛИНЕЙНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Мизеровский Л. Н.

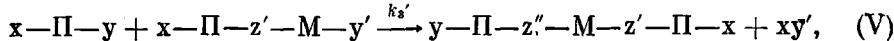
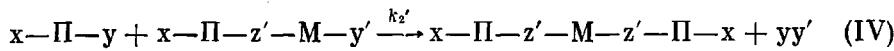
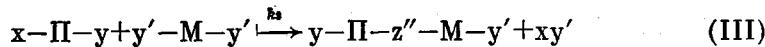
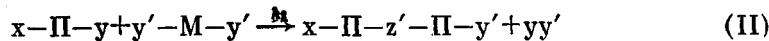
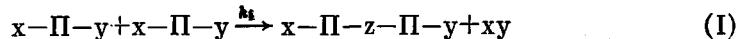
На примере необратимой поликонденсации, подчиняющейся закономерностям реакции второго порядка, проведен анализ возможности ускорения завершающей стадии реакции за счет введения мономеров, обладающих более реакционноспособными группами, чем концевые фрагменты макромолекул. Получены соотношения, описывающие зависимость относительного ускорения реакции и предельно достижимой молекулярной массы полимера от стехиометрического состава реакционной смеси и относительной реакционной способности функциональных групп мономера. Проведено сравнение результатов теоретического анализа с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

В работах [1, 2] на примере полиэтилентерефталата (ПЭТФ) показана возможность заметного ускорения завершающей стадии поликонденсации за счет дополнительного введения мономеров, обладающих более активными группами, чем концевые фрагменты макромолекул.

Цель настоящей работы — теоретический анализ закономерностей поликонденсации в системе форполимер — мономер в зависимости от ее стехиометрического состава и относительной реакционной способности функциональных групп.

Рассмотрим прежде всего наиболее интересный в практическом отношении случай, когда мономер, неспособный к гомополиконденсации и к взаимодействию с внутренними гетеросвязями макромолекулы, реагирует с обеими концевыми группами форполимера. Будем также полагать, что все реакции необратимы, а форполимер содержит макромолекулы только одного вида $x-\Pi-y$.

С учетом введенных ограничений схему процесса можно представить совокупностью кинетически различных реакций



которой соответствует система дифференциальных уравнений

$$-\frac{d[x]}{dt} = k_1[x][y] + k_3'[x] \left(2 \frac{k_3}{k'_3} [M] + [y'] \right) \quad (1)$$

$$-\frac{d[y]}{dt} = k_1[x][y] + k_2'[y] \left(2 \frac{k_2}{k'_2} [M] + [y'] \right) \quad (2)$$

$$\frac{d[y']}{dt} = (k'_2[y] + k'_3[x]) \cdot \left\{ 2 \frac{k_2[y] + k_3[x]}{k'_2[y] + k'_3[x]} [M] - [y'] \right\} \quad (3)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = 2(k_2[y] + k_3[x])[M] \quad (4)$$

Здесь $[x]$, $[y]$, $[y']$, $[M]$ — текущие концентрации функциональных групп макромолекул и мономера соответственно.

Очевидно, что оптимальным вариантом проведения рассматриваемой реакции будет такой, при котором кинетический тупик, обеспечивающий последующую стабильность ММ полимера, и необходимая величина ММ достигаются за минимальное время. Поэтому при анализе системы уравнений (1)–(4) важно установить взаимосвязь между четырьмя параметрами: степенью ускорения реакции τ/τ_0 ¹, требуемой степенью увеличения среднечисленной молекулярной массы $\bar{M}_{n^\infty}/\bar{M}_{n^0}$, относительной активностью функциональных групп мономера k_2/k_1 , k'_2/k_1 , k_3/k_1 , k'_3/k_1 и относительной концентрацией мономера $[M]_0/[y]_0 = [M]_0/[x]_0$.

Нетрудно видеть, что регулирование ММ полимера в рассматриваемом случае возможно, если, начиная с какого-либо момента реакции (включая и начальный), выполняется неравенство

$$[y'] > [x] + [y] \quad (5)$$

Если расход групп х и у по реакции (I) пренебрежительно мал, предельное число цепей в системе n_∞ определяется из соотношения

$$n_\infty = [M]_0 - [M]_\infty - [x]^0 = [M]_0 - [M]_\infty - [y]^0, \quad (6)$$

в котором $[M]_\infty$ — концентрация мономера, непрореагировавшего к моменту кинетического тупика, а $[x]^0$ и $[y]^0$ — концентрации групп х и у в момент выполнения неравенства (5).

Если же скорость реакции (I) сопоставима со скоростями реакций (II)–(V), то уровень избытка групп у' будет возрастать, пока не окажется справедливым условие

$$k_1[x][y] \ll k'_3[x] \left(2 \frac{k_3}{k'_3} [M] + [y'] \right) \text{ или } k'_2[y] \left(2 \frac{k_2}{k'_2} [M] + [y'] \right)$$

Понятно, что в этом случае n_∞ будет больше (\bar{M}_{n^∞} меньше) значения, предсказываемого уравнением (6).

Приведенные на рис. 1 результаты численного анализа² системы дифференциальных уравнений (1)–(4) показывают, что предельная степень завершенности реакции по мономеру практически не зависит от его реакционной способности, если $k_2/k_1 \geq 30$, и линейно уменьшается с ростом концентрации мономера согласно уравнению

$$[M]_\infty/[M]_0 = -0,02 + 0,256([M]_0/[y]_0 - 1) \quad (7)$$

Этому же условию ($k_2/k_1 \geq 30$) отвечает и достаточно хорошее для практических целей соответствие значений $\bar{M}_{n^\infty}/\bar{M}_{n^0}$, рассчитанных при использовании уравнения (6), и фактических величин этого отношения при достижении кинетического тупика (рис. 2).

Различие в реакционной способности групп у', принадлежащих молекулам мономера и полимера ($k'_2 = k'_3 < k_2 = k_3$), как показывают расчеты, способствует повышению степени завершенности реакции по мономеру (при $k'_2/k_2 \approx 0,1$ мономер реагирует нацело даже при $[M]_0/[y]_0 = 1,5$), с одной стороны, и увеличению различий между фактическими и расчетными значениями $\bar{M}_{n^\infty}/\bar{M}_{n^0}$ — с другой.

Что же касается влияния дополнительного вводимого мономера на скорость достижения предельного значения $\bar{M}_{n^\infty}/\bar{M}_{n^0}$, то, как видно из рис. 3, существенный выигрыш в длительности реакции достигается лишь при $k_2/k_1 \geq 5,0$ независимо от стехиометрического состава исходной смеси. При этом соотношение между τ/τ_0 и k_2/k_1 может быть выражено простым уравнением

$$\tau/\tau_0 = (3,8 \pm 0,2) k_1/k_2 \quad (8)$$

¹ τ и τ_0 — время достижения заданной \bar{M}_n в присутствии ускорителя и без него соответственно.

² При расчетах на ЭВМ принимали, что $k_2 = k'_2 = k_3 = k'_3$, $k_2/k_1 = 2-100$; $[M]_0/[y]_0 = 1,1-1,5$; $[y]_0 = [x]_0 = 0,1$ г-экв/кг; $k_1 = 15$ кг·моль⁻¹·ч⁻¹.

Совсем иная картина наблюдается, когда мономер реагирует только с одной из концевых групп форполимера (рис. 4): 100%-ная конверсия мономера имеет место даже при значительном нарушении эквивалентности в концентрации групп x и y ($[M]_0/[y]_0=0,5$); в интервале значений $k_2/k_1=2-100$ соотношение между $\bar{M}_n^\infty/\bar{M}_n^0$ и $[M]_0$ хорошо описывается

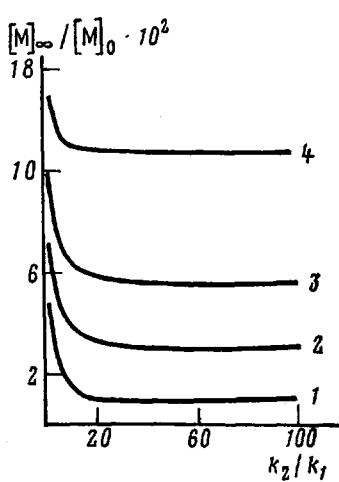


Рис. 1

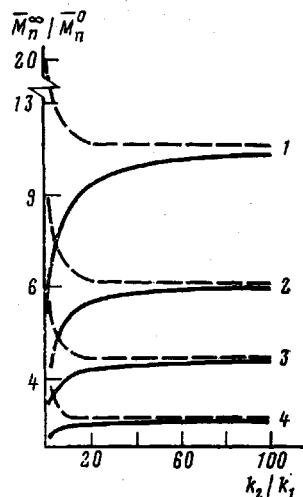


Рис. 2

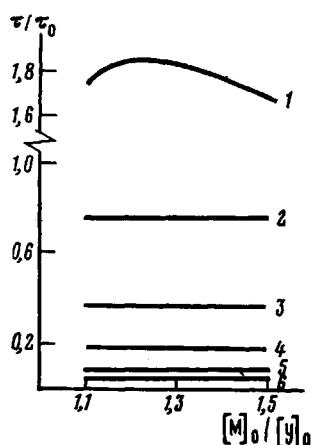


Рис. 3

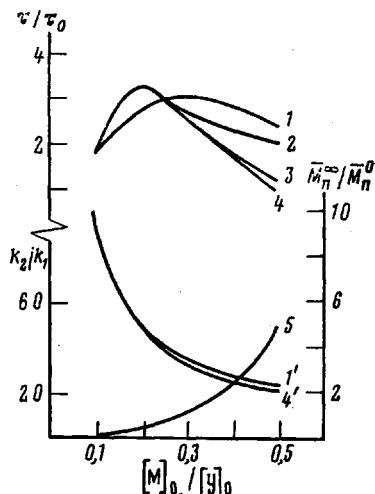


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость предельной степени завершенности реакции по мономеру $[M]_\infty/[M]_0$ от относительной активности его функциональных групп. Здесь и на рис. 2: $[M]_0 : [y]_0 = 1,1$ (1); 1,2 (2); 1,3 (3) и 1,5 (4)

Рис. 2. Зависимость относительного увеличения \bar{M}_n к моменту кинетического туника от относительной активности функциональных групп мономера. Штриховые линии – расчет по уравнению (6), сплошные линии – фактические значения

Рис. 3. Зависимость степени ускорения реакции (τ/τ_0) от стехиометрического состава исходной смеси: $k_2/k_1=2,0$ (1); 5,0 (2); 10 (3); 20 (4); 50 (5) и 100 (6)

Рис. 4. Влияние относительной концентрации мономера, реагирующего только с одной из концевых групп форполимера, на относительное увеличение \bar{M}_n к моменту кинетического туника ($1', 4'$), длительность реакции ($1-4$) и величину k_2/k_1 , при которой достигается 100%-ная конверсия мономера (5). $k_2/k_1=2,0$ (1, 1'); 5,0 (2); 10 (3) и 100 (4, 4')

уравнением $\bar{M}_n^\infty/\bar{M}_n^0=[y]_0/[M]_0$, а выигрыш в скорости реакции отсутствует ($\tau/\tau_0 > 1$).

Переход от идеализированной схемы (I)–(V) к реальной, допускающей присутствие макромолекул форполимера типа $y-P-y$ ($x-P-x$) и

R-П-у (R-П-х), возникающих в результате нарушения правила эквивалентности при синтезе форполимера, не привносит каких-либо принципиально новых моментов в рассмотренные выше закономерности, а сказывается лишь на виде уравнения (6): если форполимер содержит макромолекулы типа R-П-у (R-П-х), то

$$n_{\infty} = [R] + [M]_0 - [M]_{\infty} - [y]_0^0 ([x]_0^0), \quad (9)$$

а если в его состав входят макромолекулы типа у-П-у (х-П-х), то

$$n_{\infty} = [M]_0 - [M]_{\infty} - ([x]_0^0 + [y]_0^0) / 2 \quad (10)$$

Таким образом, если реакционная способность дополнительно вводимого мономера более чем в 30 раз превышает активность концевых групп форполимера, то стехиометрический состав исходной смеси, необходимый

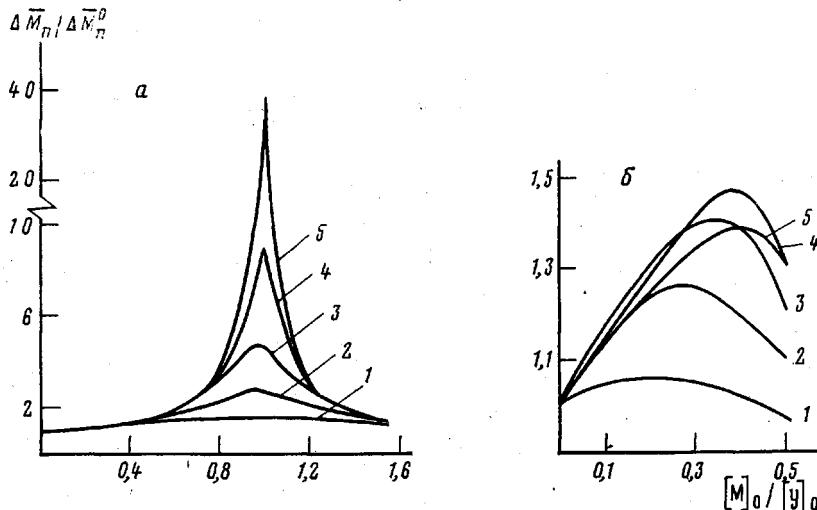


Рис. 5. Влияние стехиометрического состава исходной смеси на величину относительного прироста \bar{M}_n через 30 мин после начала реакции: *а* — мономер реагирует с обеими концевыми группами форполимера, *б* — только с одной из концевых групп $k_2/k_1=2,0$ (1); 5,0 (2); 10 (3); 20 (4) и 100 (5)

для получения полимера с заданной величиной \bar{M}_n , и требуемая длительность процесса могут быть оценены по уравнениям (6)–(10)³. Если же $k_2/k_1 < 30$, то вместо уравнений (6) и (7) целесообразнее использовать рис. 1 и 2.

Рассмотрим теперь задачу в том виде, как она сформулирована в работе [2]: каков должен быть стехиометрический состав исходной смеси в зависимости от активности мономера, чтобы за некоторый фиксированный промежуток времени получить полимер с максимальным значением \bar{M}_n ?

Результаты расчетов, приведенные на рис. 5, *а*, показывают, что если мономер реагирует с обеими концевыми группами форполимера, то вне зависимости от его относительной активности максимальный выигрыш в приросте \bar{M}_n достигается при соотношении между $[M]_0$ и $[y]_0 ([x]_0)$, близком к эквивалентному; в области же $0,8 \geq ([M]_0 / [y]_0) \geq 1,2$, относительный прирост \bar{M}_n практически не зависит от активности мономера, если $k_2/k_1 \geq 20$.

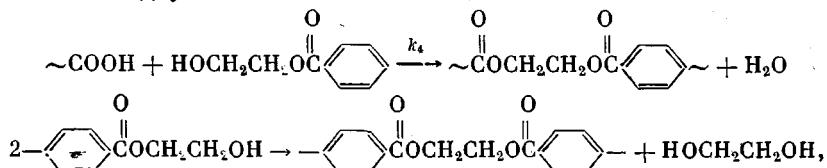
При малых временах реакции определенный выигрыш в скорости роста \bar{M}_n наблюдается также и в том случае, когда дополнительно вводимый мономер реагирует только с одной из концевых групп форполимера. При этом с ростом величины отношения k_2/k_1 (k_3/k_1) максимум функций $\Delta\bar{M}_n / \Delta\bar{M}_n^0 = f([M]_0 / [y]_0)$ смещается в сторону больших значений $[M]_0 / [y]_0$, а величина экстремума достигает максимального значения при

³ Если $[y]_0 \neq [x]_0$, то в уравнение (7) следует подставлять величину их полу суммы.

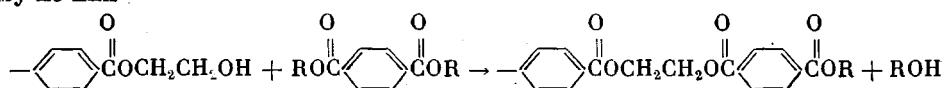
$k_2/k_1 = 10-20$ (рис. 5, б). Следует, однако, подчеркнуть, что с увеличением времени реакции максимально возможный выигрыш в приросте \bar{M}_n быстро уменьшается и уже после часа реакции он практически отсутствует при любых значениях k_2/k_1 и $[M]_0/[y]_0$.

Своеобразный вариант реакции в системе форполимер — мономер представляет исследованная в работе [2] поликонденсация ПЭТФ, имеющего карбоксильные и карбо-2-этоксильные группы, в присутствии фениловых и нафтиловых эфиров терефталевой кислоты (ТФК).

Специфика этой реакции состоит в том, что основной рост цепи осуществляется по двум механизмам



относящимся к прямой полиэтерификации и переэтерификации соответственно, а дополнительно вводимые эфиры ТФК реагируют только по второму из них



В терминах, использованных выше, это равносильно тому, что в форполимер, содержащий смесь макромолекул у-П-у и х-П-у (группы у в данном случае способны к взаимодействию как сами с собой, так и с группами х), вводится мономер $y'-M-y'$, функциональные группы которого реагируют только с у.

Система дифференциальных уравнений, описывающих этот процесс, имеет вид⁴

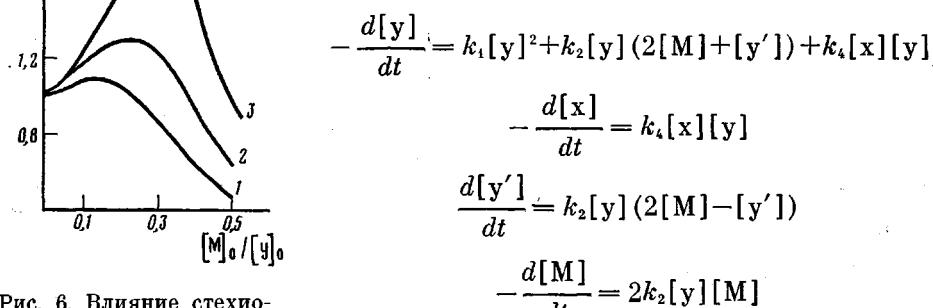


Рис. 6. Влияние стехиометрического состава исходной смеси на величину относительного прироста \bar{M}_n за 30 мин реакции: $[x]_0/[y]_0 = 0,67$ (1), 0,50 (2) и 0,33 (3)

Результаты расчетов, выполненных при условии, что $k_4 = 3,8k_1^5$, $k_2 = 13,0k_1^5$, $k_1 = 15,0 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$; $\bar{M}_n^0 = 10\,000$; $[x]_0/[y]_0 = 0,33-0,67^5$, представлены на рис. 6, в координатах $\Delta\bar{M}_n/\Delta\bar{M}_n^0$ (через 30 мин реакции) — $[M]_0/[y]_0$.

Как и следовало ожидать, с ростом концентрации карбоксильных групп в форполимере эффективность действия дополнительно вводимого мономера существенно понижается, а область экстремума смещается в сторону меньших значений $[M]_0/[y]_0$, сопоставление которых с приведенными в работе [2] (0,35; 0,25 и 0,18 при соотношениях $[x]_0/[y]_0$, равном соответственно 0,33; 0,50 и 0,67) свидетельствует о хорошем соответствии теории и эксперимента.

⁴ Предполагается, что активность группы —COR не зависит от того, чему она принадлежит (мономеру или макромолекуле), а скорость реакции переэтерификации с участием этой группы и внутримолекулярных сложноэфирных связей макромолекулы пренебрежимо мала.

⁵ Соотношения соответствуют описанным в работе [2].

Таким образом, проведенный анализ закономерностей поликонденсации в системе форполимер — мономер подтверждает эффективность предложенного в работах [1, 2] способа интенсификации завершающей стадии реакции при получении линейных поликонденсационных полимеров и позволяет достаточно обоснованно выбирать условия проведения процесса в зависимости от желаемого конечного результата.

Автор выражает признательность Л. Н. Вальковой за помощь в проведении расчетов на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко В. В., Михайлов Г. Д., Чеголя А. С., Полякова Т. А. Химич. волокна, 1977, № 5, с. 55.
2. Шевченко В. В., Михайлов Г. Д., Поляков Л. В. Химич. волокна, 1979, № 6, с. 12.

Ивановский научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи
технического назначения

Поступила в редакцию
12.VIII.1981

ON INTENSIFICATION OF FINAL STAGE OF POLYCONDENSATION DURING THE SYNTHESIS OF LINEAR POLYMERS

Mizerovskii L. N.

Summary

For irreversible polycondensation being obeyed the regularities of the reaction of the second order the possibilities of acceleration of the final stage of the reaction by introducing of monomers with more reactive groups, than the end fragments of macromolecules, are analysed. The expressions describing the dependence of the relative acceleration of the reaction and the limit MM of the polymer on the stoichiometric composition of reaction mixture and relative reactivity of functional groups of the monomer are derived. The results of theoretical analysis are compared with literature experimental data.