

УДК 541.64 : 542.954

© 1990 г. А. Ю. Билибин, О. Н. Пиранер, С. С. Скороходов,  
Л. З. Виленчик, Е. Е. Кевер

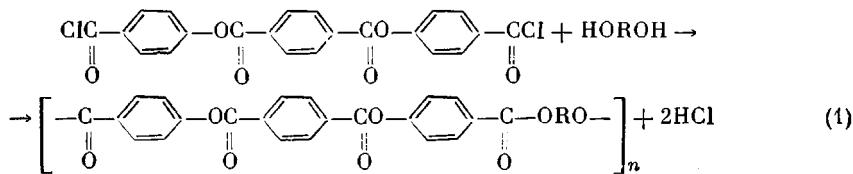
# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОИЛХЛОРИДА С ДЕКАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Предложена модель процесса поликонденсации терефталоил-бис-4-оксибензоилхлорида с декаметиленгликолем. В рамках этой модели кинетика процесса описана системой дифференциальных уравнений; решена обратная задача по определению констант, характеризующих скорости двух реакций — основной и наиболее вероятной побочной. Изменение ММР в процессе синтеза контролировали методом эксклюзационной жидкостной хроматографии. Получены количественные характеристики исследованного процесса, и показана существенная протекаемость макромолекул синтезируемого полимера.

Одним из способов получения количественной картины кинетики любого процесса синтеза полимеров является его описание с помощью системы дифференциальных уравнений [1]. Данные уравнения должны отражать основные и побочные реакции, характерные для данного процесса, и позволять рассчитывать изменение ММР. При этом за эволюцией ММР необходимо следить с помощью подходящего метода анализа. В качестве такого метода, наиболее доступного и информативного, удобнее всего использовать эксклюзационную жидкостную хроматографию (ЭЖХ) [2]. Она позволяет надежно определять распределения по гидродинамическим размерам макромолекул  $R = (M[\eta])^{1/2}$ , а в совокупности с данными вискозиметрических измерений находить ММР после предварительного определения по стандартной методике [3] констант  $a$  и  $K_\eta$  уравнения Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta M^a$$

В работе изучали процесс поликонденсации терефталоил-бис-4-оксибензоилхлорида (ТОБХ) с декаметиленгликолем (ДМГ), приводящий к получению полизэфира, обладающего ЖК-свойствами. Мономеры, содержащие сложноэфирные группы, вступали во взаимодействие с диолами при достаточно высокой температуре ( $190^\circ$ ). По существующим представлениям [4], в качестве основной реакции при этом следует рассматривать реакцию с образованием полидекаметилентерефталоил-бис-4-оксибензоата (полизэфир 4).



Скорость реакции (1) характеризуется константой  $k_1$ ; при ее протекании выделяется хлористый водород.

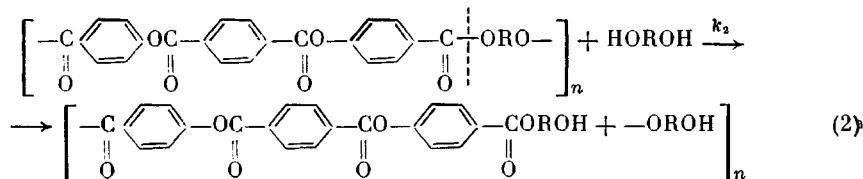
Наряду с этой реакцией (1) можно допустить протекание нескольких побочных реакций: взаимодействие выделяющегося хлористого водорода с гидроксильными группами гликоля; дегидратация диольной компоненты с образованием простой эфирной связи и выделением воды; гидролиз хлор-

рангидридных групп молекулами воды как следствие реакции дегидратации диола; ацидолиз сложноэфирных связей полимерной цепи хлористым водородом; реакции межцепного обмена; алкоголиз сложноэфирных связей мономера и полимера гидроксильными группами диола.

Высокие ММ полимеров, полученных в условиях опыта, дают основания полагать, что побочные реакции, связанные с превращением функциональных групп, протекают со скоростями, на несколько порядков меньшими по сравнению со скоростью основной реакции, и существенно не влияют на результаты поликонденсации.

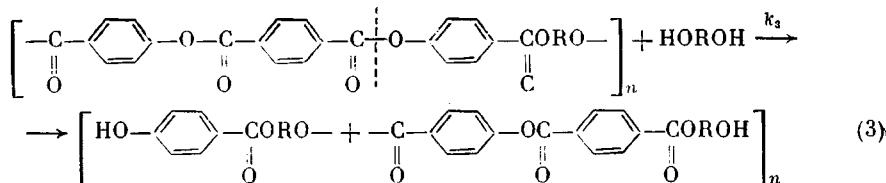
Реакция ацидолиза сложноэфирных связей полимера выделяющимся хлористым водородом не протекает даже при высоких концентрациях хлористого водорода [5]. В рассматриваемом процессе хлористый водород удаляется из реакционной смеси практически сразу, что делает вероятность протекания этого процесса ничтожной.

Реакции межцепного обмена, по данным работы [5], протекают со скоростями, значительно меньшими, чем реакции алкоголизма сложноэфирных связей гидроксильными группами. Таким образом, наиболее вероятной побочной реакцией является реакция алкоголиза гидроксильными группами диола сложноэфирных связей, как образующихся в процессе поликонденсации, так и вводимых в реакционную среду с молекулами хлорангидрида. При этом алкоголиз образующихся алкилен-ароматических связей не приводит к изменениям в структуре полимера, так как появляющаяся таким образом новая связь эквивалентна исходной. Другими словами, в данном случае диол взаимодействует с полиэфирам 4 по механизму обменных реакций, образуя новое звено. При этом происходит отщепление от вступающего в такое взаимодействие эфирного звена его «диольной части» с последующим образованием на ее основе осколка с концевой оксиалкиленовой группой. Скорость побочной реакции характеризуется константой  $k_2$



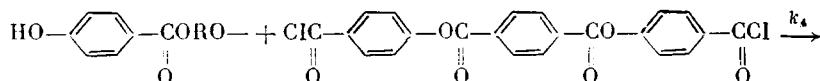
В качестве других побочных реакций, конкурирующих с реакцией (1), следует рассмотреть возможность алкоголиза арилен-ароматических связей, приводящих к нарушению строения основной цепи. Возможны два варианта этого алкоголиза.

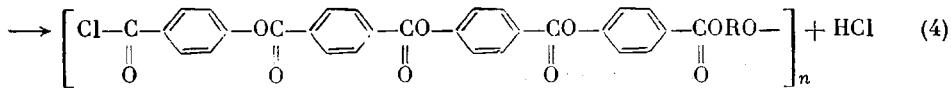
Во-первых, возможно взаимодействие гидроксильных групп с одной из центральных сложноэфирных связей мезогенного звена в полиэфире 4 и дихлорангидрида, характеризуемое константой скорости  $k_3$



В результате реакции образуется осколок, записанный как первое слагаемое в правой части уравнения (3) и полиэфир 3, представленный там вторым слагаемым.

Во-вторых, возможна также реакция, в ходе которой осколок, образовавшийся при реакции (3), взаимодействует с дихлорангидридом, образуя полиэфир 5





Эта реакция характеризуется константой скорости  $k_4$ .

Очевидно, что в результате реакций (3) и (4) в цепи полимера могут возникнуть группировки, содержащие четыре 1,4-фениленовых звена. Наличие большого числа таких группировок неизбежно скажется на ЖК-свойствах получаемых полимеров.

Вероятность появления таких нарушенных мезогенных звеньев определяется соотношением скоростей основной и побочной реакций и концентрационными факторами. В тех случаях, когда эти константы имеют один порядок, вместо регулярного полиэфира должен получаться статистический сополимер [6]. Поэтому оценке величин констант  $k_1$  и  $k_3$  придается большое значение.

Дифференциальные уравнения, описывающие кинетику процесса поликонденсации, в основе которого лежат химические реакции (1)–(4), должны учитывать изменение во времени количеств гидроксильных и хлорангидридных функциональных групп, сложноэфирных связей и осколков, фигурирующих в реакциях (3) и (4). Эти уравнения можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} y_1' &= -2c_2k_1y_1y_2 - 2c_2k_3y_1 \\ y_2' &= -2c_1k_1y_1y_2 - c_2k_4y_2y_4 \\ y_3' &= 2c_1k_1y_1y_2 + c_2k_4y_2y_4 \\ y_4' &= 4c_1k_3y_1 - 2c_2k_4y_2y_4, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – концентрации диола и дихлорангидрида в начальный момент времени;  $y_1(t)$  и  $y_2(t)$  – количество непрореагировавших ко времени  $t$  гидроксильных и хлорангидридных групп волях от исходных (следовательно,  $2c_1y_1(t)$  и  $2c_2y_2(t)$  – соответственно их концентрации к моменту  $t$ ). Множитель 2 здесь появляется потому, что у каждой из реагирующих молекул меняется по две функциональные группы.  $y_3(t)$  – количество сложноэфирных связей ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ) волях от исходных и  $2c_2y_3(t)$  – концентрация этих связей;  $y_4(t)$  – количество осколков волях от  $c_2$  и, следовательно,  $c_2y_4(t)$  – концентрация осколков к моменту  $t$ .

Первое уравнение системы (5) отражает тот факт, что изменение во времени концентрации гидроксильных групп в процессе поликонденсации определяется реакциями (1) и (4). При этом  $y_3(t)$  можно рассматривать как относительное количество центральных сложноэфирных связей в исследуемой полимерной системе. Это количество в течение всего процесса поликонденсации остается практически неизменным и поэтому, упрощая систему уравнений (5), заменили его на единицу, т. е. положили  $y_3(t) = \text{const} = 1$ .

Второе уравнение системы (5) показывает, что количество хлорангидридных групп изменяется в связи с протеканием реакций (1) и (4).

Третье уравнение системы (5) описывает, как изменяется со временем концентрация сложноэфирных связей, а четвертое отражает изменение концентрации осколков, которое связано с реакциями (2) и (3).

Начальные условия для уравнений системы (5) следующие:

$$\begin{aligned} y_1(0) &= y_2(0) = y_3(0) = 1 = y(0) \\ y_4(0) &= 0 \\ c_1 &= c_2 = 0,4 \text{ моль/л} = c \end{aligned} \quad (6)$$

Среднечисленная ММ полимера, образующегося в исследуемом процессе поликонденсации, может быть выражена через количество исходных мономеров  $c y(0)$ , ММ мономеров  $M_{01}$  и  $M_{02}$  за вычетом масс выделяющихся при протекании процесса  $2\text{HCl}$  и  $\text{H}$  (масса  $m$  равна 73) и количество молекул полиэфира, которое может быть определено через концентрации

функциональных групп  $y_1(t)$  и  $y_2(t)$ :

$$M_n(t) = M_0 y_0 / [y_1(t) + y_2(t)], \quad M_{01} + M_{02} - 73 = M_0 \quad (7)$$

Нашей целью является определение констант реакций  $k_1$  и  $k_3$ . Для этого на основании системы уравнений (5) надо решить так называемую обратную задачу. Для этого воспользуемся тем, что в начальный период поликонденсации можно полагать  $y_1 = y_2 = y$ . Тогда уравнение (7) изменится следующим образом:

$$y_0/y = 2M_n/M_0, \quad (8)$$

а первое уравнение системы (5) примет вид уравнения Бернулли [7], и его решение можно записать как

$$y = \frac{\exp[-2ck_3t]}{1 - \frac{k_1}{k_3}[\exp(-2ck_3t) - 1]} \quad (9)$$

Учитывая малость константы  $k_3$ , можно при небольших временах  $t$  разложить экспоненту из формулы (9) в ряд и, ограничиваясь первым членом этого разложения, получить выражения для констант скоростей

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{A_1 t_2 - A_2 t_1}{t_1 t_2 [y(t_1) - y(t_2)]} \\ k_3 &= \frac{A_2 t_1 y(t_1) - A_1 t_2 y(t_2)}{t_1 t_2 [y(t_1) - y(t_2)]}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\frac{1 - y(t_1)}{2c} = A_1, \quad \frac{1 - y(t_2)}{2c} = A_2 \quad (11)$$

( $t_1$  и  $t_2$  — два последовательных момента времени, относящиеся к начальной стадии поликонденсации).

Величины  $y(t_1)$  и  $y(t_2)$  найдем из соотношения (8), где  $M_n$  в каждый момент времени известна из данных хроматографического эксперимента, приведенных в таблице и на рис. 1. В результате получим  $k_1 = 0,065$  и  $k_3 = -9,8 \cdot 10^{-5}$  л/моль·с.

Используя найденные значения констант  $k_1$  и  $k_3$ , проследим, как меняются в процессе синтеза величины  $y_1$ ,  $y_2$  и  $y_3$ . Для этого заметим, что на более поздних стадиях процесса справедливо уравнение, следующее из определения величины  $M_n$ :

$$y_1 + y_2 = \frac{y_0 M_0}{M_n} \quad (12)$$

Выражая  $y_2$  через  $y_1$  с помощью формулы (12), перепишем через уравнение системы (5)

$$y_1' = 2ck_1 y_1^2 - y_1 \left( \frac{M_0}{M_n} k_1 + \frac{k_3}{y_0} \right) 2cy_0, \quad (13)$$

где учтено, что  $c_1 = c_2 = c$ . Вновь получаем хорошо известное уравнение

**Изменение средних ММ полизфира 4 при его синтезе методом  
высокотемпературной безакцепторной поликонденсации  
в растворе дифенилоксида (190°)**

| $t$ , мин | $M_n \cdot 10^3$ | $M_w \cdot 10^3$ | $M_z \cdot 10^3$ | $M_w/M_n$ | $M_z/M_w$ |
|-----------|------------------|------------------|------------------|-----------|-----------|
| 0,5       | 0,3              | 1,0              | 2,2              | 3,2       | 2,2       |
| 1,0       | 0,4              | 1,1              | 2,3              | 2,9       | 2,1       |
| 3,0       | 1,9              | 4,8              | 7,7              | 2,5       | 1,6       |
| 5,0       | 3,9              | 8,5              | 13,6             | 2,2       | 1,6       |
| 10,0      | 9,5              | 19,0             | 28,5             | 2,0       | 1,5       |
| 20,0      | 15,0             | 30,0             | 45               | 2,0       | 1,5       |
| 30,0      | 20,0             | 40,0             | 60               | 2,0       | 1,5       |

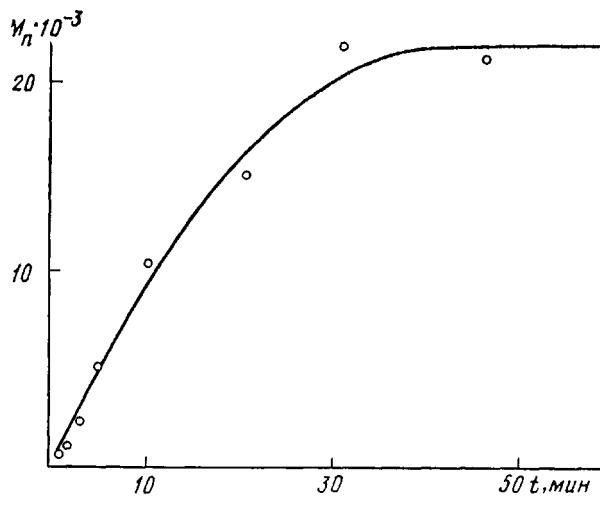


Рис. 1

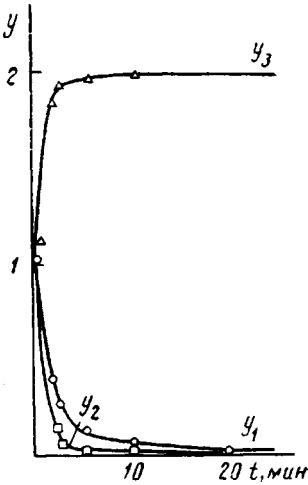


Рис. 2

Рис. 1. Изменение во времени среднечисленной ММ при синтезе полиэфира 4

Рис. 2. Изменение во времени количества непрореагировавших алифатических гидроксильных  $y_1$  и хлорангидридных  $y_2$  функциональных групп и числа сложноэфирных связей  $y_3$  (в долях от исходных) при синтезе полиэфира 4

Бернулли. Будем искать его решение на линейном участке зависимости  $M_n = M_n(t)$ :

$$M_n = \frac{M_0 + m}{2} + \alpha t = \beta + \alpha t, \quad \beta = 309 \quad (14)$$

Тогда интегрирование уравнения (13) дает

$$y_1(t) = S(1-R)^{-1}, \quad (15)$$

где

$$S = \left(1 + \frac{\alpha}{\beta} t\right)^{-\frac{2ck_1M_0}{\alpha}} \exp(-2ck_3t) \quad (16)$$

$$R \simeq 2ck_1 \frac{\beta}{\alpha} \left\{ \frac{1 + 2ck_3\beta/\alpha}{1 - 2ck_1M_0/\alpha} \left[ \left(1 + \frac{\alpha}{\beta} t\right)^{\left(1 - \frac{2ck_1M_0}{\alpha}\right)} - 1 \right] - \frac{ck_3\beta/\alpha}{1 - ck_1M_0/\alpha} \left[ \left(1 + \frac{\alpha}{\beta} t\right)^{2(1-ck_1M_0/\alpha)} - 1 \right] \right\} \quad (17)$$

Из определения среднечисленной ММ на поздней стадии процесса имеем

$$y_2(t) = \frac{M_0}{M_n(t)} - y_1(t) \quad (18)$$

Складывая второе и третье уравнения системы (5) и интегрируя получившуюся сумму, найдем

$$y_3(t) = 2 - y_2(t) \quad (19)$$

Зависимости для  $y_1(t)$ ,  $y_2(t)$ ,  $y_3(t)$ , рассчитанные в соответствии с выражениями (15)–(19), представлены на рис. 2. Они показывают изменение в ходе реакций (1)–(4) количества непрореагировавших гидроксильных и хлорангидридных функциональных групп, а также количества сложноэфирных связей в образующемся полимере. Изменение во времени величин  $y_1$ ,  $y_2$  и  $y_3$  происходит различным образом. В результате протекания реакций (1), (3) и (4) количество непрореагировавших ко времени  $t$  гидроксильных и хлорангидридных групп в реакционной смеси уменьшается, а количество сложноэфирных связей растет. Уменьшение  $y_1$  и  $y_2$

происходит неодинаково, потому что изменение  $y_1$  связано с протеканием реакций (1), (3) и (4), а  $y_2$  — реакций (1) и (4).

Среднечисленную ММ в различные моменты времени измеряли с помощью ЭЖХ. Использовавшиеся при этом константы уравнения Марка — Куна — Хаувиника были определены по совокупным данным ЭЖХ и вискозиметрии (с использованием универсальной калибровки хроматографа [8]).

Определение констант позволило также оценить протекаемость макромолекулярных клубков полиэфиров, синтезированных в данной работе. Для этого воспользовались алгоритмом, выведенным в работе [9], из которого путем несложных преобразований можно получить

$$\begin{aligned}\kappa &\simeq \left( a - \frac{1+3\epsilon}{2} \right) M \\ \epsilon &\simeq \frac{(2K_n/\alpha M) + 2a - 3}{3 - 3\beta + 2a\beta},\end{aligned}\quad (20)$$

где

$$\alpha = \left( \frac{\lambda}{M_0} \right)^{\alpha+1} A^{2-\alpha} \Phi(0), \quad \beta = 2.63$$

$$M = \ln N / (N - N_0/N)^3$$

Здесь  $A$  — длина статистического сегмента,  $\lambda$  — длина проекции повторяющегося звена полимерной цепочки на вытянутую цепь,  $M_0$  — масса одного звена,  $N$  — количество статистических сегментов,  $N_0 = 13$ ,  $\Phi(0) = 2.86 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>.

В результате были получены следующие значения:  $a = 0.72$ ,  $K_n = 0.667 \cdot 10^{-3}$  дл/г,  $\epsilon = 0.03$ ,  $\kappa = 0.8$  при  $A = 53$  Å,  $M_0 = 545$ . Значение  $\kappa = 0.8$  указывает на существенную протекаемость молекул полиэфира, что подтверждается независимыми данными работы [10]. По поводу ссотношения величин констант  $k_1$  и  $k_3$  следует напомнить, что в работе [11] на оснвании исследований модельной реакции ТОБХ с 1-деканолом было показано, что  $k_1$  и  $k_3$  различаются на три порядка.

Таким образом, можно заключить, что предложенная система уравнений (5) с начальными условиями (6) адекватно описывает процесс поликонденсации ТОБХ с ДМГ и дает разумные оценки констант, характеризующих скорости основной реакции (1) и побочной (3). Ход кривых, отражающих изменение в реакционной смеси количества непрореагировавших функциональных групп исходных мономеров и образующихся при синтезе сложноэфирных связей, показывает, что ММ полимера формируется в условиях проведенного эксперимента за время порядка 35 мин. При этом мономеры вступают во взаимодействие друг с другом и расходуются в течение первых 3 мин после начала синтеза. Дальнейший рост ММ образующегося полимера происходит в основном путем соединения коротких олигомерных цепочек в длинные макромолекулярные. Малый относительный вес побочных реакций (3) и (4) по сравнению с основной (1), как это следует из того, что  $k_1 \gg k_3$ , приводит к регулярной структуре получающегося полиэфира. Большое значение параметра  $\kappa$  свидетельствует о значительной протекаемости макромолекулярных клубков данного полиэфира и, следовательно, о малой величине гидродинамического взаимодействия статистических сегментов его молекул.

Поликонденсацию проводили в среде дифенилоксида при 190° в токе аргона. Прерывание реакции достигалось выливанием реакционной массы в толуол.

В 10 пробирок для поликонденсации загружали 0,7329; 0,6420; 0,6583; 0,6453; 0,6912; 0,7276; 0,6359; 0,7090; 0,6527; 0,7625 г ТОБХ и 0,2877; 0,2522; 0,2584; 0,2533; 0,2713; 0,2856; 0,2496; 0,2783; 0,2562; 0,2993 г декаметиленгликоля соответственно. В каждую пробирку приливали по 4 мл дифенилоксида и через полученные суспензии барботировали аргон в течение 10 мин. Не прекращая тока инертного газа, смеси помещали в предварительно нагретую до 190° баню с теплоносителем и выдерживали при этой температуре 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 и 240 мин соответственно. Горячие вязкие растворы выливали в толуол, выпавшие полиэфиры отделяли и отмывали от растворителя петролейным эфиром. Получали полимеры в  $[\eta] = 0,41; 0,55; 1,32; 1,52; 1,65; 1,77; 1,82; 1,90; 1,98$  и 1,97 дл/г ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ , 25°).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации М.; Л., 1965.
2. Moor J. C. // J. Polymer. Sci. A. 1964. V. 2. P. 835.
3. Беленский Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М., 1978.
4. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
5. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., 1972.
6. Krigbaum W., Kotek R., Ishikawa T., Preston J. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. P. 225.
7. Корн Г., Корн Г. Справочник по математике. М., 1970.
8. Belen'kii B. G., Vilenchik L. Z. Modern Liquid Chromatography of Macromolecules. Amsterdam, 1983.
9. Vilenchik L. Z., Zhmakina T. P., Sklizkova V. P., Kudriavtsev V. V., Tennikova T. V., Belnikevich N. G., Belen'kii B. G., Frenkel S. Ya., Koton M. M. // Chromatographia. 1987. V. 24. P. 633.
10. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Lavrenko P. N., Beliaeva E. V., Okatova, Bilibin A. Yu. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 8. P. 817.
11. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Конф. соц. стран по жидким кристаллам. Т. 2. Кн. 1, 2. Одесса, 1983. С. 109.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21.11.88

A. Yu. Bilibin, O. N. Piraner, S. S. Skorokhodov,  
L. Z. Vilenchik, Ye. Ye. Kever

### POLYCONDENSATION OF TEREPHTHALOYL-*bis*-4-OXYBENZOYL CHLORIDE WITH DECAMETHYLENE GLYCOL

#### Summary

The model of the process of polycondensation of terephthaloyl-*bis*-4-oxybenzoyl chloride with decamethylene glycol is proposed. In the framework of this model the kinetics of the process is described with the system of differential equations, the reverse task of determination of rate constants of the main reaction and of the side, more probable one is solved. The change of MMD in the course of synthesis has been controlled by exclusion liquid chromatography method. The quantitative characteristics of the process under study are obtained and the high permeability of synthesized polymer macromolecules is shown.