

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) 33

1991

№ 9

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

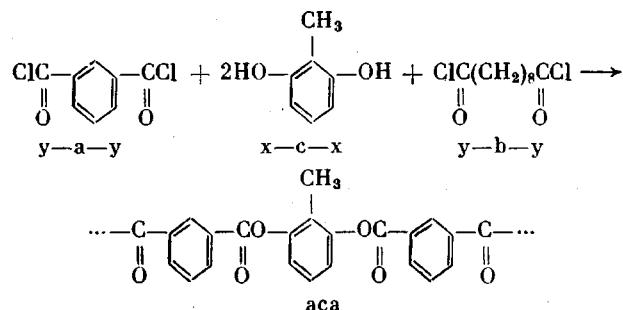
© 1991 г. В. А. Васнев, Г. Д. Маркова, К. Р. Папава,  
С. В. Виноградова, Б. Д. Лаврухин

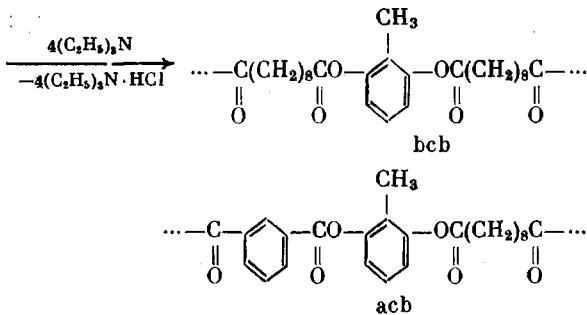
### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ СОПОЛИЭФИРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИНТЕРБИПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Исследованы основные закономерности формирования микроструктуры сополимеров, получаемых акцепторно-катализитической интербиполиконденсацией в растворе из 2-метилрезорцина (интермономер) и дихлорангидридов изофтальевой и себациновой кислот (сомономеры). Изучено влияние температуры и продолжительности реакции, концентрации реагентов и последовательности введения исходных соединений в зону реакции на микроструктуру и свойства образующихся сложных полизэфиров. Установлено, что сополизэфиры блочного строения можно синтезировать не только по трехстадийному и постстадийному методам, но и двустадийным способом. При проведении сополиконденсации одностадийным способом синтезированные сополимеры имеют статистическое строение. Показано, что строение образующихся сополизэфиров влияет на растворимость сополимеров и прочностные свойства пленок.

Для неравновесной акцепторно-катализитической интербиполиконденсации, в условиях которой микроструктура образующихся сложных сополизэфиров не нарушается обменными реакциями, большое значение имеет установление общих принципов формирования макромолекул того или иного строения. К началу нашего исследования в литературе отсутствовали подобные данные для сложных сополизэфиров, получаемых из одного диола (интермономера) и двух дихлорангидридов (сомономеров), хотя сведения о таком процессе представляются крайне важными для получения общей картины закономерностей интербиполиэтерификации и регулирования свойств образующихся сополимеров.

Цель настоящей работы — установление основных принципов формирования микроструктуры сложных сополизэфиров в условиях акцепторно-катализитической интербиполиконденсации 2-метилрезорцина (интермономер) с дихлорангидридами изофтальевой и себациновой кислот (сомономеры).





Исходные соединения и растворители очищали по описанным методикам; их константы соответствовали литературным данным [1–5].

Интербиполиконденсацию проводили в одну, две, три стадии и постадийно. Одностадийную сополиконденсацию проводили в течение 1 ч в дихлорэтане, использовав две последовательности введения исходных соединений в зону реакции. По первому методу (метод Б) в раствор интермономера и сомономеров в течение 1–2 с вводили акцептор-катализатор (триэтиламин). По второму способу (метод А) в раствор сомономеров добавляли в течение заданного времени (15 мин) раствор интермономера и триэтиламина. Мольное соотношение сомономеров, интермономера и триэтиламина составляло 0,5 : 0,5 : 1 : 2. Концентрация интермономера 0,2 моль/дм<sup>3</sup>.

При двухстадийной сополиконденсации также использовали различные последовательности введения исходных соединений (методы А<sup>15</sup> и Б). По методу Б на первой стадии к раствору 2-метилрезорцина и одного сомономера добавляли триэтиламин, а затем на второй стадии через 15 мин вводили другой сомономер и сополиконденсацию продолжали 1 ч. По методу А<sup>15</sup> раствор диола и триэтиламина в течение 15 мин добавляли к раствору одного из сомономеров, после чего через 15 мин вводили второй сомономер и реакцию продолжали 1 ч. Сополиконденсацию проводили в дихлорэтане или диоксане при температуре 303 К и начальной концентрации диола 0,2 моль/дм<sup>3</sup>.

По трехстадийному методу проводили поликонденсацию каждого сомономера с интермономером в разных реакционных объемах при различном мольном соотношении интермономера с сомономером, после чего реакционные системы объединяли. При постадийном способе интербиполиконденсации вначале проводили поликонденсацию части интермономера с одним сомономером, а затем в тот же реакционный раствор добавляли оставшееся количество интермономера и второй сомономер. Сополиконденсацию осуществляли в дихлорэтане при 303 К и концентрации дихлорангидрида на каждой стадии 0,1 моль/дм<sup>3</sup> в течение 1 ч.

Приведенные вязкости растворов 0,05 г сополимеров в 10 мл тетрахлорэтана (ТХЭ) измеряли при 298 К.

Термомеханические кривые сополиэфиров снимали на приборе Цейтлина [6]. Испытания проводили на таблетках полимеров толщиной 2 мм и диаметром 4,5 мм. Давление на пуансон (диаметром 4 мм) составляло 100 г. Температуру поднимали со скоростью 70–80 град/ч. Точку пересечения касательных к ветвям термомеханических кривых в области текучести полимера принимали за температуру размягчения полимера.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H снимали для 10%-ных растворов сложных полиэфиров в D-хлороформе на спектрометре фирмы «Брукер WH-90» методом фурье-преобразования при 293 K; внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Микроструктуру получаемых сополиэфиров анализировали методом ПМР-спектроскопии [7], вычисляя значения коэффициента микрогетеро-

Таблица 1

**Влияние температуры одностадийной интербиполиконденсации на микроструктуру сополизофтальт себацинатов 2-метилрезорцина  
(Концентрация диола 0,2 моль/дм<sup>3</sup>)**

T, K	Выход сополиэфира, %	$\eta_{\text{пр}}$ (ТХЭ), дл/г	Содержание звеньев, мол. доли		Длина блоков		$K_m$
			$N_{ac}$	$N_{bc}$	$\bar{n}_{ac}$	$\bar{n}_{bc}$	
253	97	0,52	0,48	0,52	2,0	2,0	0,99
263	91	1,13	0,50	0,50	2,0	2,0	1,01
283	77	0,60	0,49	0,51	2,0	2,1	0,98
293	73	0,48	0,52	0,48	2,2	2,0	0,97
303	73	0,57	0,51	0,59	2,2	2,1	0,92
313	71	0,39	0,51	0,49	2,2	2,1	0,92
323	68	0,15	0,59	0,41	2,7	1,8	0,91
263 *	58	0,77	0,47	0,53	2,0	2,2	0,97
263 **	87	0,73	0,49	0,51	2,0	1,9	0,99

\* Концентрация диола 0,1 моль/л; \*\* 0,3 моль/л.

генностю  $K_m$ , являющейся количественной характеристикой строения полимерной цепи.

В условиях неравновесной акцепторно-катализитической интербиполиконденсации на формирование микроструктуры сложных полиэфиров могут оказывать влияние такие факторы, как реакционная способность мономеров и степень зависимости активности функциональных групп мономеров после вступления одной из них в реакцию (эффект ближнего порядка), температура и продолжительность реакции, концентрация реагентов, продолжительность введения интермономера и последовательность введения исходных соединений. Ранее [8] были приведены результаты, позволившие сделать вывод о необходимости учета в реальных поликонденсационных процессах эффекта ближнего порядка, сказывающегося на строении образующихся сополизофтальт себацинатов 2-метилрезорцина. В рамках настоящего исследования представлялось целесообразным рассмотреть влияние остальных, перечисленных выше факторов проведения акцепторно-катализитической интербиполиконденсации в растворе.

Как было установлено, в условиях одностадийной акцепторно-катализитической интербиполиконденсации, когда к раствору мономеров добавляется триэтиламин (метод Б), температура и концентрация реагентов не влияют на микроструктуру образующихся сополиэфиров, которые имеют статистическое строение ( $K_m \sim 1$ ) (табл. 1). Основное влияние эти факторы оказывают на приведенную вязкость и выход сополиэфиров.

Акцепторно-катализитическая сополиконденсация в дихлорэтане при 303 К протекает с высокой скоростью и уже через 2 мин после введения триэтиламина в раствор мономеров выход сополимера с  $\eta_{\text{пр}}=0,22$  дл/г в ТХЭ составляли 71 %. Через 60 мин выход и  $\eta_{\text{пр}}$  сополиэфира были равны 81 % и 1,13 дл/г. Исследование структуры сополимеров, образующихся по мере протекания реакции, показало, что все они имеют статистическое строение ( $K_m \sim 1$ ), а их состав соответствует составу смеси исходных мономеров до начала реакции ( $N_{ac}=N_{bc}=0,50$ ).

Попытки регулирования микроструктуры сополимеров за счет постепенного (2–30 мин) введения интермономера (2-метилрезорцина) в раствор мономеров также не привели к изменению статистической микроструктуры сополиэфиров ( $K_m=0,88$ –0,95). Причина такого результата связана с установленной нами близкой активностью сомономеров – дихлорангидридов изофтальевой и себациновой кислот [8].

Таблица 2

Результаты синтеза сополиизофталатсебацинатов 2-метилрезорцина двустадийным способом

Растворитель	Последовательность дозировки мономеров на первой стадии *	Выход сополиэфира, %	$\eta_{\text{пр.}}$ , дл/г	Содержание звеньев, мол. доли		Длина блоков		$K_m$
				$N_{ac}$	$N_{bc}$	$\bar{n}_{ac}$	$\bar{n}_{bc}$	
Дихлорэтан	Б <sub>и</sub>	72	0,57	0,50	0,50	3,4	3,4	0,59
	Б <sub>с</sub>	79	0,87	0,52	0,48	4,4	4,1	0,47
	А <sub>и</sub> <sup>15</sup>	80	0,74	0,53	0,47	25,5	22,2	0,08
	А <sub>с</sub> <sup>15</sup>	79	0,87	0,48	0,52	13,3	14,4	0,14
Диоксан	Б <sub>и</sub>	78	0,23	0,49	0,51	4,1	4,3	0,48
	Б <sub>с</sub>	81	0,19	0,45	0,55	3,9	4,7	0,47

\* Индексы «с» и «и» у А и Б означают введение на первой стадии дихлорангидрида себациновой или изофталевой кислот соответственно. А<sup>15</sup> означает, что на первой стадии раствор интермономера в зону реакции вводили в течение 15 мин.

Таблица 3

Влияние способа проведения интербиполиконденсации на строение сополиизофталатсебацинатов 2-метилрезорцина

Способ проведения интербиполиконденсации	Мольное соотношение 2-метилрезорцина и дихлорангидридов		Выход сополиэфира, %	$\eta_{\text{пр.}}$ , дл/г	Содержание звеньев, мол. доли		Длина блоков		$K_m$
	изофталевой кислоты	себациновой кислоты			$N_{ac}$	$N_{bc}$	$\bar{n}_{ac}$	$\bar{n}_{bc}$	
	0,5 : 1	1,5 : 1	91	0,49	0,52	0,48	6,0	5,4	0,35
Трехстадийная	0,7 : 1	1,3 : 1	84	0,33	0,52	0,48	7,3	6,7	0,29
	0,9 : 1	1,1 : 1	69	0,45	0,51	0,49	18,2	17,7	0,11
	0,5 : 1	1,5 : 1	71	0,35	0,53	0,47	3,3	2,9	0,65
Постстадийная	0,7 : 1	1,3 : 1	71	0,24	0,60	0,40	4,7	3,1	0,53
	0,9 : 1	1,1 : 1	66	0,24	0,59	0,41	9,2	6,3	0,27

Чтобы избежать влияния фактора близкой активности сомономеров, синтез сложных сополиэфиров проводили двустадийным способом, используя на первой стадии различные последовательности введения исходных соединений (методы А<sup>15</sup> и Б). Как видно из полученных данных (табл. 2), в обоих случаях были синтезированы сополиэфиры блочного строения, длина блоков которых составляла  $\bar{n}=13-25$  для метода А<sup>15</sup> и  $\bar{n}=3,4-4,7$  для метода Б. Обращает на себя внимание невысокая величина  $K_m$  сополимера ( $K_m=0,47$ ), полученного двустадийным способом по методу Б. Причина этого связана с повышением активности второй ОН-группы 2-метилрезорцина [8]. Найденная на основе теоретических представлений для интермономера с  $\chi=0,40$  величина  $K_m$  сополиэфира оказалась равной 0,42, что хорошо соответствует экспериментально найденной величине.

Для синтеза блок-сополимеров были использованы также трехстадийная и постстадийная интербиполиконденсация. Как видно (табл. 2 и 3), по обоим методам были получены блок-сополимеры. В зависимости от величины отклонения от эквимольного соотношения мономеров на каждой стадии образовывались блок-сополимеры с разной величиной коэффициента микрогетерогенности и соответственно с разными длинами блоков. Для 10%-ного мольного избытка одного из мономеров при трехстадийном методе образуются блок-сополимеры, длина блоков которых ( $\bar{n}=18,2$ ) больше, чем у сополиэфиров, полученных постстадийным методом ( $\bar{n}=9,2$ ).

В результате проведенных исследований был синтезирован ряд сопо-

Таблица 4

## Некоторые свойства сополизофталатсебацинатов 2-метилрезорцина

$K_m$	$\eta_{\text{пр.}}$ , дл/г	$M_w \cdot 10^{-3}$	$T_{\text{размгч.}}$ , К	$T_{\text{разл.}}$ , К (на воздухе, 5 град/мин)	Свойства неориентированных пленок	
					$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
1,01	1,13	57	343	673	20	360
0,97	0,81	40	338	673	27	340
0,92	0,57	30	338	653	8,5	160
0,35	0,49	20	333	653	7	70
0,27	0,24	—	308	—	—	—
0,11	0,45	16	328	673	14	75

лимеров различной микроструктуры ( $K_m=0,11-1,01$ ), что позволило изучить влияние строения сложных сополиэфиров на такие свойства, как степень кристалличности, температуры размягчения и разложения, растворимость и прочностные характеристики пленок. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что микроструктура сополимеров не влияет на их физическую структуру (все образцы аморфны) и на температуру разложения на воздухе. Температура размягчения сополимеров довольно низка ( $T_{\text{размгч}}=308-343$  К) и почти не зависит при переходе от статистического к блочному сополимеру. Однако, поскольку нам не удалось получить сополиэфиры с различными  $K_m$  одного и того же или близкого молекулярного веса, вывод о независимости температуры размягчения от микроструктуры не носит однозначного характера.

Как было установлено, растворимость сложных сополиэфиров в бензоле при переходе от блок-сополимеров к статистическим, т. е. с увеличением  $K_m$ , возрастает. При  $K_m=1,01$  сополимер растворим в бензоле при комнатной температуре, тогда как при  $K_m=0,35$  и 0,27 сополимер растворим частично при нагревании, а при  $K_m=0,11$  практически нерастворим.

Для исследования механических свойств были получены пленки поливиниловых растворов полимеров в хлороформе на целлофановую подложку. Как видно из табл. 4, микроструктура сополимеров заметно влияет на прочность пленок на разрыв  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$ . Для статистических сополиэфиров ( $K_m=1,01-0,97$ ) эти характеристики достаточно высоки ( $\sigma_p=20-27$  МПа и  $\varepsilon_p=340-360\%$ ). При переходе от статистических сополимеров к блочным ( $K_m=0,35-0,11$ ) и с увеличением длины блоков (от  $\bar{n} \sim 2$  до  $\bar{n} \sim 6$ )  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  уменьшаются ( $\sigma_p$  до 7 МПа и  $\varepsilon_p$  до 70%), а в дальнейшем, с увеличением длины блоков до  $\bar{n} \sim 18$ ,  $\sigma_p$  снова возрастает до 14 МПа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Морган П. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л., 1970. С. 218.
- Салазкин С. Н., Калачев А. И., Коршак В. В., Виноградова С. В. М., 1975. 22 с. — Деп. в ВИНТИ 14.04.75, № 1064.
- Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1961. С. 111.
- Словарь органических соединений. Т. 1. М., 1949. С. 860.
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнецов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1329.
- Цейтлин Б. Л., Гаврилов В. И., Виликовская Н. А., Кочкин В. В. // Завод. лаб. 1956. № 22. С. 352.
- Васнецов В. А., Кучанов С. И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2194.
- Васнецов В. А., Игнатов В. Н., Папазя К. Р., Кештев М. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 33.

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

Поступила в редакцию  
03.12.90