

УДК 541.64:547.914.3

НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Э. Турска, С. Борзынец, В. Сулковски

Собраны и проанализированы данные о влиянии строения мономеров несимметричного строения и мономеров с объемными заместителями на структуру и физико-химические свойства поликонденсационных полимеров. Рассмотрено влияние химического строения мономеров на ход процесса сополиконденсации и микроструктуру получаемых макромолекул.

Библиография — 179 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	51
II. Пространственная структура поликонденсационных полимеров	52
III. Состав и строение поликонденсационных сополимеров	55

I. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о влиянии химического строения мономеров на ход поликонденсационных процессов синтеза макромолекул и строение получаемых полимеров уже давно был объектом интенсивных всесторонних научных исследований. Тем не менее, несмотря на достигнутые успехи и большое число опубликованных работ, в этой области химии высокомолекулярных соединений все еще существуют явления и зависимости, природа которых до сих пор не ясна. Это вполне понятно, если учесть тот факт, что проблемы структурно-химических зависимостей охватывают широкий круг процессов, явлений и объектов.

При анализе структурно-химических аспектов поликонденсации можно выделить два основных вопроса: 1) влияние химического строения мономера на реакционную способность функциональных групп и на ход процесса поликонденсации; 2) влияние химического строения мономеров на строение получаемых макромолекул, на их способность к образованию упорядоченных структур и в конечном счете на свойства полимеров.

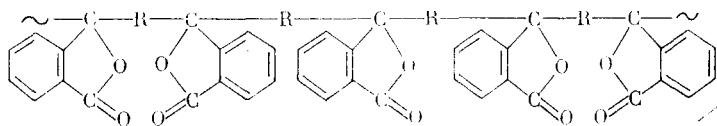
Процессы сополиконденсации представляются еще более сложными, так как в них, кроме указанного выше, существенную роль играют также влияние реакционной способности мономеров на микроструктуру получаемых макромолекул и влияние микроструктуры цепей сополимеров на их способность кристаллизоваться и другие свойства.

Полное описание структурно-химических аспектов поликонденсации составляет материал настолько обширный, что в настоящем обзоре будут рассмотрены только вопросы поликонденсации с участием мономеров несимметричного строения и мономеров, содержащих объемные заместители. На основе таких мономеров получены полимеры интересного строения, обладающие комплексом ценных физико-механических свойств. Часть обзора посвящена проблеме влияния реакционной способности функциональных групп мономеров на ход процессов совместной поли-

конденсации и микроструктуру полимерных цепей, что позволяет связать физико-механические свойства полимеров с микроструктурой их макромолекул.

II. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Характерной особенностью большинства полимеров, получаемых поликонденсационными методами, является симметричное строение применяемых мономеров; поэтому стереорегулярность их строения долго не являлась предметом исследования. Однако, так же как в случае синтеза полимеров с помощью полимеризационных методов, следует предвидеть возможность синтеза стереорегулярных полимеров методами поликонденсации. Известно, что основным необходимым условием для достижения этой цели является применение мономеров, способных образовывать ассимметричные звенья. Так, использование оптически активных мономеров позволяет синтезировать полимеры с пространственно-регулярным чередованием фрагментов. Применение мономеров, содержащих атомы углерода с двумя различными и двумя одинаковыми заместителями, приводит к получению атактических полимеров. Примером указанного типа полимеров являются полиарилаты фенолфталеина и различных дикарбоновых кислот¹⁻⁷. Схематическая формула показывает строение такого атактического полиарилата:



В случае использования замещенных в ядре бисфенолов в зависимости от природы растворителя и третичного амина в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации образуются, согласно результатам Коршака и сотр.⁸⁻¹⁶, полимеры с различными кристаллографическими формами. Полиарилат *бис*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана и терефталевой кислоты, полученный в присутствии пиридина, является кристаллическим и дает узкие сигналы спектра ЯКР. Этот полимер был первым стереорегулярным полимером такого типа, полученным поликонденсацией. Использование вместо дихлорангидрида терефталевой кислоты дихлорангидридов изофталевой и 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислот приводит к уменьшению степени кристалличности полимеров и, как следствие, к улучшению их растворимости. Для всех применяемых дихлорангидридов наблюдается общая закономерность — выпадение полимера из реакционной среды во время синтеза (диоксан, дихлорэтан, ацетон, нитробензол) способствует формированию полиарилатов с более высокой степенью кристалличности (стереорегулярности) по сравнению с полимерами, остающимися в растворе. Коршак и сотр. установили, что уменьшение расстояния между карбонильными группами в кислотном фрагменте положительно влияет на кристаллизацию полимеров, что, по-видимому, связано с повышением регулярности строения макромолекул.

Коршак¹⁻⁴ предполагает, что полимеры регулярного строения, не содержащие дефектов (аномальных фрагментов) в своих макромолекулах, должны иметь более плотную упаковку цепей, легче кристаллизоваться и обладать лучшими механическими и физическими свойствами, чем полимеры нерегулярного строения. Некоторым подтверждением это-

го могут служить данные о зависимости температуры плавления сополимеров от количества второго мономера, введенного в состав сополимера. Если ограничиться рассмотрением только тех сополимеров, которые содержат лишь небольшие количества второго мономера, то наблюдается понижение температуры плавления по мере увеличения содержания второго мономера, т. е. мономера, повышающего количество аномальных фрагментов в полимерной цепи.

Химические дефекты макромолекул являются также важным фактором, определяющим способность полимеров к кристаллизации. Чем больше дефектов, чем больше нерегулярность макромолекул, тем меньше способность полимера к кристаллизации при прочих равных условиях.

Влияние химического строения исходных мономеров на способность поликонденсационных полимеров к кристаллизации проявляется во многих случаях. Особенно интересно это явление можно проиллюстрировать на примере кардовых полиарилатов. Поликонденсацией синтезировано большое число кардовых полиарилатов, содержащих такие кардовые группы, как фталидная, фталиминовая, флуореновая, анtronовая, циклогексановая, норборнановая и другие¹⁻³⁷. Кардовые полиарилаты получают неравновесной поликонденсацией: низкотемпературной (акцепторно-катализитической)^{1-19, 24-30}, высокотемпературной в растворе^{6, 7, 19, 31, 32} и межфазной^{1-6, 17-23}. В случае межфазной поликонденсации необходимо учитывать специфическое поведение кардовых мономеров типа фенолфталина в водно-щелочных средах. Однако, как установили Морган¹⁸ и Коршак с сотр.²⁰⁻²³, переход от производных фталида к производным фталимида позволяет синтезировать высокомолекулярные полиарилаты межфазной поликонденсацией. Применение этими авторами таких производных фталимида, как имид фенолфталеина и 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидин, содержащих функциональные группы, значительно отличающиеся по своей реакционной способности, приводит к получению межфазной поликонденсацией кардовых полиарилатов со свободными >NH и $\text{>NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ группами соответственно, что позволяет проводить их химическую модификацию. Совместная поликонденсация указанных бисфенолов и дихлорангидридов изо- или терефталевой кислоты в определенных условиях приводит к образованию сшитого сополимера.

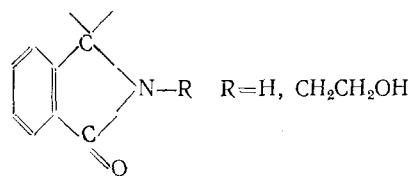
В последние годы большое применение как метод синтеза кардовых полиарилатов получила акцепторно-катализитическая поликонденсация^{1-19, 24-30}. Коршак и сотр.^{10, 11, 25, 30} получили этим способом политечефталаты фенолфталеина. Синтез проводили в среде (дихлорэтане), растворяющей полимер, и в среде (ацетоне), из которой во время синтеза полимер выпадает. Было установлено, что природа применяемого растворителя влияет на молекулярную массу полимера, а проведение низкотемпературной полиэтерификации в метастабильном растворе (смесь растворителя и осадителя) приводит к получению полиарилатов с узким молекулярно-массовым распределением¹². Выход и молекулярная масса полиарилата заметно зависят от последовательности введения мономеров^{14, 26}.

Большое число кардовых полиарилатов было синтезировано высокотемпературной поликонденсацией дихлорангидридов дикарбоновых кислот и бисфенолов в органических растворителях. Исследование кинетики реакции дихлорангидрида терефталевой кислоты с 9,9-бис-(4-оксифенил)флуореном и некоторыми бисфенолами типа норборнана позволило Коршаку и сотр.^{31, 32} предложить для этой реакции ионизационный механизм. Было установлено, что поликонденсация фенолфталеина и

дихлорангидридов дикарбоновых кислот в дитолилметане ведет к образованию полимеров, выпадающих из раствора. Синтез таких полиарилатов в более полярных хлорированных растворителях или нитробензоле, согласно Коршаку и сотр.^{6, 7}, протекает в растворе с образованием полимеров с лучшими физико-механическими свойствами. Это явление было объяснено тем, что в среде, растворяющей полимер, формируются развернутые жесткие конформации макромолекул, образующие фибрillлярные структуры, тогда как полимер, полученный в дитолилметане, образует нерегулярные глобулярные структуры. Таким образом, при синтезе полимеров с жесткими цепями макромолекул необходимо учитывать влияние реакционной среды на формирование соответствующих конформаций.

Все кардовые полиарилаты фенолфталеина являются аморфными, не кристаллизующимися полимерами. Коршак и сотр.²⁻⁵ предполагают, что их строение аналогично строению атактических полимеров. Однако следует допустить, что в определенных условиях может быть получен кристаллический стереорегулярный полиарилат фенолфталеина. О существовании такой возможности свидетельствует тот факт, что кардовые полиарилаты 4,4'-диоксидифенилфлуорена и 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10 и терефталевой кислоты кристаллизуются, а условия их синтеза, согласно Виноградовой и сотр.³³, влияют не только на молекулярную массу полиарилатов, но и на их структуру.

Исследования Коршака и сотр.^{22, 23} показали, что, используя соответствующий растворитель, можно синтезировать стереорегулярный кристаллический кардовый полиарилат, содержащий асимметрические группировки. Так, синтезированы кристаллические полиарилаты фталимицина, содержащие NH-группы. Вероятно, формирование кристаллической структуры полимера связано с понижением растворимости такого полиарилата и повышением жесткости макромолекул из-за водородных связей между фталимидиновыми группами и акцепторными группами макромолекул. Еще лучше этот эффект проявляется в случае N-β-оксиэтилзамещенного фталимицина:



В последние годы большое внимание уделяется кардовым полиарилатам, содержащим карборановые ядра³⁴⁻³⁷. Полученные Коршаком и сотр. карборансодержащие полиарилаты характеризуются повышенной термостойкостью, высокой степенью упорядоченности структуры и другими свойствами, представляющими практический интерес.

В результате проведенных исследований было установлено, что кристаллический смешанный полиарилат может быть получен в том случае, если один из мономеров способен к образованию кристаллического гомополиарилата и этот мономер взят в большом избытке³⁸.

Как видно из приведенных данных, химическое строение мономеров, а особенно наличие асимметрических объемных заместителей, существенно влияет не только на ход процесса, но на структуру и свойства получаемых полимеров.

III. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СОПОЛИМЕРОВ

1. Общие положения

Известно, что существенного изменения свойств полимерных материалов, получаемых поликонденсацией, можно достигнуть, синтезируя сополимеры, т. е. проводя совместную поликонденсацию большого числа мономеров.

Физико-химические характеристики сополимеров во многом определяются химическим составом, неоднородностью состава и различным химическим строением цепей макромолекул. Не учитывая здесь важного фактора среднего химического состава, от которого существенно зависят свойства сополимера, надо отметить, что химическая неоднородность и неоднородность строения макромолекул имеют большое значение, хотя контролировать их в процессе синтеза очень сложно.

Неоднородность химического состава связана с присутствием в макромолекулах сополимеров различных элементарных звеньев в разных соотношениях. В поликонденсационных сополимерах, являющихся предметом настоящего обзора, наблюдается неоднородность состава, однако она не имеет такого существенного значения, как в случае полимеризационных сополимеров. Постепенный характер процесса сополиконденсации и протекание реакций между макромолекулами способствуют выравниванию состава отдельных макромолекул, образующихся на ранних стадиях процесса. Тем не менее результаты фракционирования показывают, что в поликонденсационных сополимерах имеется неоднородность химического состава^{39, 40}.

Другой вопрос — о микроструктуре (микрогетерогенности) сополимерных цепей — связан с различным способом чередования соответствующих звеньев вдоль макромолекулярной цепи. Даже сополимеры с одинаковой молекулярной массой и одинаковым химическим составом могут значительно различаться расположением звеньев, их последовательностью. Количественная оценка микрогетерогенности сополимеров заключается в измерении относительного содержания соответствующих звеньев цепи определенного химического строения. Современные методы исследования позволяют определить последовательность только для небольших фрагментов цепи — длиной не больше 3—4 звеньев. Анализ последовательности звеньев по всей макромолекуле основывается на предположении, что процессы, ответственные за микроструктуру цепи, полностью случайные. Экспериментальное определение чередования (последовательности) звеньев в цепях сополимеров основано на измерении такого свойства полимера, которое зависит от количества звеньев определенного типа и от порядка их соединения. В зависимости от природы исследуемого сополимера таким свойством может быть, например, интенсивность поглощения при некоторых частотах в ультрафиолетовой или инфракрасной областях, температура плавления, температура стеклования и наличие химических функциональных групп, характерные для данного строения^{41, 42}. В последние годы наибольшее значение в исследовании микроструктуры сополимеров приобрел метод спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Относительная интенсивность сигналов соответствующих ядер позволяет во многих случаях точно определить долю химических группировок, характерных для определенного способа чередования.

Свойства сополимера сильно зависят от последовательности расположения звеньев в макромолекулах; особенно это касается крайних случаев расположения элементарных звеньев. Если принять, что сополимер

построен из двух видов основных единиц (звеньев) c_1 и c_2 , то их расположение может быть следующим:

а) расположение, характеризующееся наибольшим количеством связей между единицами c_1 и c_2 . Эта последовательность соответствует регулярно-чередующейся структуре цепи сополимера:



б) расположение, которое отличается максимальным количеством связей между единицами одного вида. Такая последовательность соответствует блочной структуре цепи сополимера:



в) цепи с промежуточным расположением звеньев могут проявлять склонность к регулярному чередованию или к блочности, или их строение может быть полностью неупорядоченным:



Сополимер с полностью неупорядоченным расположением звеньев называют статистическим сополимером.

Вопрос о последовательности звеньев в поликонденсационных сополимерах являлся предметом теоретических рассуждений задолго до разработки экспериментальных методов, позволяющих исследовать микроструктуру сополимеров. Математическое трактование проблемы появилось в литературе уже в пятидесятых годах в работах Кайза⁴³ и Беста⁴⁴. В следующие годы большое значение приобрели работы Ямадеры и Мурено⁴⁵, а также Кучанова и сотр.^{46, 47}.

Количественное описание микрогетерогенности поликонденсационных сополимеров может быть сделано двумя способами. Микрогетерогенность, так же как полимолекулярность или неоднородность состава, описывается с помощью соответствующих функций распределения. Функции распределения обоих типов единиц позволяют точно описать характер и степень упорядоченности химического строения цепей. Теоретическая разработка этого вопроса содержится в работах Беста⁴⁴ и Кучанова⁴⁸.

Другой широко применяемый способ описания микрогетерогенности продуктов сополиконденсации основывается на численной характеристике степени упорядоченности строения цепей сополимеров. Классической является работа Ямадера и Мурено⁴⁵, в которой впервые введен применяемый большинством авторов способ численной оценки химического строения поликонденсационных сополимеров по данным ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Авторы исследовали микрогетерогенность сополиэфиров, полученных высокотемпературной сополиконденсацией гликолей с диметиловыми эфирами дикарбоновых кислот, а также характер изменения микрогетерогенности за счет реакций обмена между полиэтилентерефталатом и полиэтиленсебацинатом. На примере сложного сополиэфира, полученного в результате последней реакции, авторы⁴⁵ разработали метод оценки степени упорядоченности химического строения цепей сополимеров. Так, например, в цепях сополимера, полученного из этиленгликоля (Г), диметилтерефталата (Т) и диметилсебацината (С), могут находиться три типа диад — две гомодиады Т—Г—Т и С—Г—С, а также одна гетеродиада Т—Г—С. Интермономер Г, который соединяет в цепях сомономеры Т и С, имеет в указанных диадах различное окружение, что вызывает появление трех различных сигналов в ЯМР-спектрах. Интенсивность этих сигналов позволила авторам опре-

делить молярные доли терефталата x_T и себацината x_C .

$$x_T = \frac{S_{TGC}}{2} + S_{TGT}, \quad (1)$$

$$x_C = \frac{S_{TGC}}{2} + S_{CFC}, \quad (2)$$

где S_{TGT} , S_{CFC} и S_{TGC} — доли указанных диад соответственно.

Вероятность появления в цепи сополимера единицы Т после С определяется зависимостью:

$$P_{CT} = \frac{S_{TGC}}{2x_C}; \quad (3)$$

соответственно, вероятность появления единицы С после Т равна:

$$P_{TC} = \frac{S_{TGC}}{2x_T} \quad (4)$$

Величиной, характеризующей микрогетерогенность сополимера, является, согласно Ямадеро и Мурано⁴⁵, сумма приведенных выше вероятностей. Они обозначили эту величину через B и назвали степенью случайности (*degree of randomness*). Такую же величину Кучанов⁴⁶ называет коэффициентом микрогетерогенности (K_m), а Слоним и сотр.⁴⁹ употребляют название «коэффициент нерегулярности». Для рассматриваемого примера:

$$K_m = B = P_{CT} + P_{TC} = \frac{S_{TGC}}{S_{TGC} + 2S_{TGT}} + \frac{S_{TGC}}{S_{TGC} + 2S_{CFC}}. \quad (5)$$

В случае, когда $K_m=1$, звенья Т и С расположены в цепях неупорядоченно. Если $K_m<1$, наблюдается склонность к образованию блоков. Значение $K_m=0$ соответствует смеси гомополимеров. При $K_m>1$ число последовательно соединенных одноименных диад уменьшается, а предельный случай $K_m=2$ соответствует регулярно-чередующемуся сополимеру. Среднечисловые длины последовательностей единиц Т и С составляют соответственно:

$$\bar{L}_{nT} = \frac{2x_T}{S_{TGC}} = \frac{1}{P_{TC}}. \quad (6)$$

$$\bar{L}_{nC} = \frac{2x_C}{S_{TGC}} = \frac{1}{P_{CT}}. \quad (7)$$

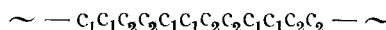
Следовательно,

$$K_m = \frac{1}{\bar{L}_{nT}} + \frac{1}{\bar{L}_{nC}}. \quad (8)$$

Однако эти уравнения справедливы только тогда, когда любая макромолекула содержит достаточно большое число звеньев.

Выводы экспериментального характера из обсуждаемой работы Ямадеро и Мурано⁴⁵ касаются микрогетерогенности сополимеров, полученных путем сополиконденсации и реакций обмена. На основании того факта, что значения K_m , вычисленные из данных ЯМР-спектроскопии, для указанных сополимеров близки к единице, авторы говорят о случайному подчиняющемся статистике Бернулли распределении звеньев в макромолекулах.

При использовании метода, предложенного в работе⁴⁵, не следует, однако, забывать, что коэффициент микрогетерогенности K_m может служить только для очень приблизительной характеристики чередования звеньев в цепях сополимеров, и его значение во многих случаях не дает точного представления о действительном строении макромолекул. Пример, иллюстрирующий неоднозначность описания строения цепи с помощью коэффициента K_m , дают Турска и Матлангевич⁵⁰. Согласно предпосылкам Ямадеро и Мурано, значение K_m , близкое к единице, свидетельствует о случайному распределении звеньев в цепи сополимера. Однако близким к единице значением K_m характеризуется, например, сополимер, который построен из двух видов звеньев, связанных в димерные последовательности, т. е. сополимер



строительство цепи которого вполне упорядоченное. Можно привести много подобных примеров. Использование такого метода, который позволил бы оценивать распределение звеньев в более длинных фрагментах цепей, дало бы возможность получить более точные данные о действительном строении макромолекул.

Несмотря на указанную здесь неоднозначность, метод Ямадеро и Мурано широко применяется многими авторами, исследующими микроструктуру сополимеров.

Как уже было отмечено, уравнение (8) справедливо лишь для случая достаточно длинных цепей макромолекул. Поскольку в продуктах поликонденсации находятся не очень длинные цепи, возникает опасение, что такое упрощенное описание будет вести к значительным неточностям. Этот вопрос рассматривали Слоним с сотр.⁴⁹, которые предложили модифицированный способ оценки микрогетерогенности цепей конечной длины. Эти авторы рассматривают сополимер, образующийся в реакции между интермономером а и двумя сомономерами c_1 и c_2 , которые не реагируют между собой. Макромолекулу сополимера схематически можно представить следующим образом:



где R и R' — концевые группы, $i=1$ или 2 , p и $q=0$ или 1 в зависимости от молярного соотношения мономеров и интермономера, n — степень полимеризации. Учитывая сделанные допущения, авторы⁴⁹ выводят зависимость, определяющую значение коэффициента K_m для макромолекулы сополимера:

$$K_m = \frac{1}{N-1} \left(\frac{N-\bar{L}_1}{\bar{L}_1} + \frac{N-\bar{L}_2}{\bar{L}_2} \right), \quad (9)$$

где \bar{L}_1 и \bar{L}_2 обозначают среднюю длину блоков ac_1 и ac_2 . Для очень длинных цепей ($N \gg \bar{L}_n$) уравнение (9) переходит в уравнение (8).

Авторы⁴⁹ использовали уравнение (9) для оценки микрогетерогенности цепей сополимера, полученного из этиленгликоля (интермономер) и дикарбоновых кислот — малоновой и себациновой (сомономеры). В полученном продукте, по мнению авторов, наблюдается тенденция к образованию блочных структур, на что указывают значения K_m , которые для серии опытов лежат в пределах 0,78—0,89. Интересным является тот факт, что оба физико-химических параметра исследованных сополиме-

ров, нужные для вычисления K_m (состав и степень полимеризации), определены методом ЯМР-спектроскопии.

Иной способ характеристики микроструктуры поликонденсационных сополимеров представлен в теоретической работе Гриценко⁵¹. Автор анализирует характер распределения звеньев в цепях сополимеров для случаев одновременного или последовательного введения реагентов в зону реакции.

Важный аспект вопроса микроструктуры цепей сополимеров рассмотрен в работах Савады^{52, 53}. Савада определяет условия, которые должны быть выполнены, чтобы синтез поликонденсационного сополимера приводил к получению продукта с определенным типом строения макромолекулярных цепей. Степень упорядочения строения сополимера Савада характеризует с помощью введенного им параметра γ : значение $\gamma = -1$ соответствует блочной структуре, $\gamma = 1$ — регулярно-чередующейся структуре, а $\gamma = 0$ — сополимеру со статистическим распределением звеньев в цепях макромолекул. Теория Савады объясняет статистическое строение цепей сополимеров, полученных в расплаве, влиянием высокой температуры процесса. В условиях низкотемпературных процессов могут, по мнению автора, образоваться макромолекулы с более упорядоченным строением.

Термодинамический подход к решению вопроса о строении сополимеров, развитый в работах Савады, вызывает, однако, некоторые возражения. Автор не учитывает в своих рассуждениях зависимость энталпии ΔH от температуры. Можно также предполагать, что экспериментальная проверка теории Савады натолкнется на большие затруднения, вызванные сложностью подбора соответствующих систем, а также близостью температур низко- и высокотемпературной сополиконденсаций.

Наиболее обширные исследования процессов синтеза и химического строения поликонденсационных сополимеров проводятся в течение многих лет сотрудниками Института элементоорганических соединений АН СССР под руководством академика В. В. Коршака. Эти исследования сделали большой вклад как в теорию, так и в практику сополиконденсационных процессов. Ряд выводов, вытекающих из работ В. В. Коршака и сотр. по акцепторно-катализитической сополиконденсации, можно обобщить также и на другие методы проведения сополиконденсации. Значительная часть этих исследований охватывает вопросы синтеза новых поликонденсационных сополимеров на основе различных мономеров. Другое направление связано с определением химического строения продуктов сополиконденсации. Исследовано влияние различных факторов, в частности, таких, как реакционная способность функциональных групп, способ введения мономеров в реакционную среду и др., на характер распределения звеньев в сополимерах, полученных акцепторно-катализитической сополиконденсацией^{54–56}. Наряду с работами теоретического характера в Институте элементоорганических соединений проводятся экспериментальные исследования микроструктуры поликонденсационных сополимеров с помощью ЯМР-спектроскопии^{54, 57, 58}.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных Коршаком и сотр., в последние годы были обобщены в обзорах^{57, 59, 60}.

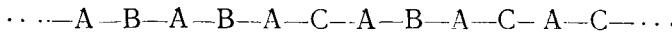
В Польше исследования синтеза и свойств поликонденсационных сополимеров проводились Едлинским и сотр.^{30, 61, 62}. Полученные ими ароматические сополиэфиры, содержащие бис-нафтольные ядра, характеризуются, в частности, высокой термической устойчивостью и хорошими электроизоляционными свойствами.

2. Кинетическое описание процесса сополиконденсации

Для того чтобы охарактеризовать процессы синтеза поликонденсационных сополимеров, необходимо учитывать, что процесс сополиконденсации во всех своих разновидностях является результатом накладывания двух или более протекающих одновременно или последовательно реакций между функциональными группами. Следовательно, различия между поликонденсацией и сополиконденсацией носят исключительно количественный характер, причем способ проведения обоих процессов в принципе идентичен. Поэтому здесь не будут рассматриваться элементы теории и практики, общие для протекания всех поликонденсационных процессов. Отдельного рассмотрения требуют лишь некоторые особенности кинетики сополиконденсаций, которые связаны с одновременным протеканием реакции между функциональными группами, имеющими различные реакционные способности.

Как известно, ход реакции гомополиконденсации, можно описать, после введения некоторых упрощающих допущений, с помощью простых уравнений формальной кинетики. Учитывая эти же допущения, процесс сополиконденсации можно рассматривать как ряд параллельных (синхронных) реакций, протекающих с участием двух или большего числа функциональных групп, и также описать его уравнениями формальной кинетики, считая, что скорость процесса в целом определяется скоростями этих реакций.

Простым примером сополиконденсации является реакция между функциональными группами трех дифункциональных мономеров. Независимые функциональные группы одного из мономеров способны к реакции с независимыми функциональными группами двух остальных, которые при этом не в состоянии реагировать друг с другом. Первый из упомянутых мономеров называют интермономером; в цепях полученного сополимера он связывает в диады одинаковые или различные сомономеры. Обозначив интермономер через А, а сомономеры через В и С, строение цепи такого сополимера можно схематически представить как:



Сополимер образуется в результате последовательных реакций функциональных групп типа А с группами В и С с кинетическими константами k_{AB} и k_{AC} соответственно. Приняв допущение о необратимости и втором порядке обеих реакций, из стандартных кинетических уравнений для концентраций функциональных групп можно получить зависимости составов сополимера и мономерной смеси от кинетических констант процесса и от начальной концентрации мономеров при разных степенях завершенности процесса^{63, 64}. В частности, уравнение состава поликонденсационного сополимера будет иметь вид:

$$\frac{dc_B}{dc_C} = \alpha \frac{c_B}{c_C}, \quad \alpha = \frac{k_{AB}}{k_{AC}}, \quad (10)$$

где c_B и c_C — концентрации функциональных групп сомономеров В и С.

Ограничения для уравнения (10) относятся главным образом к пределам его применимости. Авторы работы⁶⁵ считают, что уравнение состава не применимо для процесса сополиконденсации в гомогенных условиях в растворе или в расплаве. Для достижения в таких условиях достаточно высоких молекулярных масс сополимеров требуется не только эквимолярное соотношение реагирующих функциональных групп, но и высокая степень завершенности реакции. Однако когда степень завер-

шенностя реакции высока, состав сopolимера становится равным составу исходной смеси мономеров, независимо от разницы в активности их функциональных групп. Избыток функциональных групп одного типа не позволяет, в свою очередь, получить большую молекулярную массу сopolимера. По мнению авторов⁶⁶, уравнение (10) можно применять для процессов сополиконденсации, протекающих на границе двух несмешивающихся жидких фаз, хотя известно, что нельзя применять уравнения классической кинетики для описания процессов, протекающих в гетерогенных системах.

Другое ограничение связано с отождествлением в уравнении (10) концентрации мономера с концентрацией его функциональных групп. Очевидно, что концентрации функциональных групп подвергаются изменениям не только в результате реакций между молекулами мономеров. Необходимо добавить, что это уравнение получено без учета обратимости реакции поликонденсации. Введение констант скоростей обратных реакций в кинетические уравнения создало бы существенные затруднения для расчетов.

Известно, что процессу сополиконденсации сопутствуют побочные реакции, которые могут очень существенно сказываться на его ходе. Побочные реакции влияют также и на состав образующегося сopolимера. В некоторых случаях это влияние можно точно определить путем соответствующей модификации уравнения состава. В монографии Соколова⁶⁶ представлен пример реакции, в которой мономеры В и С, кроме реакции с интермономером А, вступают в реакцию с присутствующим в системе соединением D.

Одним из допущений при выводении уравнения состава является предположение об одинаковой и не изменяющейся в ходе сополиконденсации реакционной способности всех функциональных групп. Однако значительно чаще встречаются системы, в которых реакционная способность функциональной группы зависит от того, вступает ли она в реакцию первой (мономер) или второй (олигомер или полимер). Учет неодинаковой реакционной способности первой и второй функциональной группы требует, даже в самом простом случае, применения для расчетов ЭВМ.

Такие расчеты были сделаны Соколовым с сотр.⁶⁷ для случая сополиконденсации интермономера А с двумя сомономерами В и С. В этом процессе две реакции протекают между сомономерами и интермономером, две — между олигомерами или полимерами. В четырех реакциях принимают участие мономеры и олигомеры или полимеры. Шесть кинетических уравнений такого процесса характеризуют убыль концентрации отдельных функциональных групп в течение реакции. Полученные результаты показывают, что состав образующегося сopolимера зависит от соотношения между реакционными способностями функциональных групп мономеров В и С и от соотношения активностей первых и вторых групп в каждом из сомономеров. На состав продуктов сополиконденсации оказывает существенное влияние также степень завершенности реакции. Разница в активностях первой и второй функциональной группы интермономера не влияет на состав сopolимера.

К аналогичным заключениям пришел Кучанов⁴⁶, который рассмотрел лишь случай низкотемпературной сополиконденсации. Автор считает, что при высокотемпературной сополиконденсации протекающие со значительной скоростью реакции межцепочечного обмена приводят к случайному, статистическому распределению звеньев в цепях сopolимера.

Название «сополиконденсации» включает все те процессы синтеза поликонденсационных сopolимеров, в которых механизм реакции соответ-

ствует одному из известных механизмов поликонденсации, а цепи образующихся макромолекул построены из двух или большего числа типов звеньев. Если даже опустить (как существенно отличающиеся) процессы синтеза с использованием трифункциональных мономеров и ограничиться рассмотрением только сополиконденсации дифункциональных мономеров, то и тогда диапазон различных возможных вариантов очень широк.

Кинетические уравнения, применяемые для описания процессов сополиконденсации, должны содержать формальные выражения, соответствующие определенному типу процесса. Это требование справедливо даже тогда, когда разные типы процессов могут быть описаны одними и теми же общими кинетическими закономерностями.

Наиболее простая и часто встречающаяся в лабораторной практике сополиконденсация — это сополиконденсация трех мономеров: интермономера А и сомономеров В и С. Для проведения правильного кинетического анализа даже такой не очень сложной системы необходимо учитывать механизм и способ проведения реакции. Кинетически простым случаем является высокотемпературная сополиконденсация указанных трех мономеров в гомогенных условиях. Однако даже в таком простом случае применение уравнений формальной кинетики требует многих допущений, наиболее важны из которых следующие: 1) предпосылка Флори об одинаковой активности концевых групп, не зависящей от размеров макромолекулы; 2) предположение об однородности реагирующей системы; 3) предположение о постоянстве объема и массы системы в течение процесса; 4) предположение о необратимости реакции в условиях ведения процесса; 5) предположение об отсутствии в рассматриваемых условиях побочных реакций и прежде всего реакций межцепочечного обмена.

Критическое рассмотрение каждого из перечисленных предположений позволяет сделать следующие выводы.

1. Предположение об одинаковой реакционной способности функциональных групп применяется очень часто и дает в принципе хорошее приближение к реальным системам. Оно, однако, правильно, если нет значительных различий между реакционными способностями функциональных групп молекулы мономера и молекул олигомеров и полимеров. Появление такого различия обусловлено в значительной степени строением молекул мономера. Известно, например, что в этиленгликоле первая OH-группа более активна, чем вторая. После замещения первой группы значительно падает реакционная способность этиленгликоля, что вызывает существенные затруднения при использовании этого мономера. Напротив, бисфенолы, например бисфенол А (диан), не обнаруживают заметного различия между реакционными способностями первой и второй функциональных групп. Принятое предположение, следовательно, может не во всех случаях привести к удовлетворительному приближению кинетического описания к действительной картине.

2. Предпосылка об однородности системы очень неопределенна, хотя и применяется всеми авторами работ по кинетике поликонденсации в растворе. Вообще это предположение выполняется только для раствора, который составляет однородную систему и не должен содержать осадка (нерасторовенный мономер или осажденный полимер). Фактом выделения газообразного побочного продукта, как правило, пренебрегают. Однако учитывая, что это не совсем точное предположение общепринято для описания процессов гомополиконденсации в растворе и дает хорошее соответствие теории и эксперимента, можно также принять его и для процессов сополиконденсации.

3. Предпосылка о постоянстве объема и массы в течение всего процесса при удалении из реакционной системы газообразного продукта также неточна. Несмотря на это, многие авторы используют это допущение, так как ошибка, вызванная его неточностью, часто мала и ее можно не учитывать. Такое предположение ведет, однако, к значительным ошибкам в случае удаления побочного продукта с большой молекулярной массой при проведении процесса в расплаве. Так, например, в случае синтеза полиэфира из дихлорангидрида терефталевой кислоты и диана относительная ошибка, связанная с удалением хлористого водорода, составляет около 8% для реакции в расплаве. Для реакции в растворе эта ошибка уменьшается не менее чем на порядок и тогда действительно ее можно не учитывать, а также с хорошим приближением можно принять, что объем реакционной смеси в случае поликонденсации в растворе постоянен.

4. Предпосылка о необратимости реакции образования сополимера в принципе неприемлема для процесса, проводимого в условиях, когда равновесие не сдвигается путем постоянного удаления побочного продукта из реакционной среды. Однако если равновесие эффективно сдвигается в сторону образования полимера, тогда это предположение можно принять. Следует учитывать, что эффективность смещения равновесия в общем уменьшается с ростом степени завершенности реакции. В связи с этим предположение о необратимости реакции позволяет получить точное описание процесса для низких степеней его завершенности и значительно менее точное — для высоких.

5. Предпосылка об отсутствии побочных реакций в зависимости от условий проведения процесса также может привести к большим погрешностям. Побочные реакции, как правило, сопутствуют процессам поликонденсации. Однако, согласно литературным данным⁶⁰, можно подобрать такие условия, при которых побочные реакции практически не идут и их можно не учитывать. Тем не менее не следует принимать это предположение без его экспериментальной проверки в выбранных условиях. Можно предположить, что в условиях высокотемпературной поликонденсации в растворе доля побочных реакций межцепного обмена невелика. Кинетические исследования высокотемпературной поликонденсации хлорформата диана с дианом в растворе⁶⁸ показали, что в определенных условиях проведения процесса реакции межцепного обмена можно не учитывать, поскольку их скорость в таких условиях неизмеримо мала. Эти наблюдения были подтверждены в дальнейшем на других объектах. Исследования зависимости молекулярно-массового распределения (ММР) поликарбонатов от продолжительности их термообработки показали в свою очередь, что примеси сильно влияют на ход процесса и интенсивность побочных реакций⁶⁹. Обнаружено, в частности, что реакции межцепного обмена протекают при незначительном содержании примесей в реакционной смеси. В отсутствие примесей реакции межцепного обмена практически не идут. На рис. 1 и 2 показано, как изменяется функция распределения молекулярных масс поликарбонатов — загрязненного и без примесей — после термообработки. Видно, что термообработка влияет заметно только на ММР поликарбоната, содержащего примеси.

Приведенные рассуждения позволяют утверждать, что хотя сделанные предположения во многих случаях могут привести к несогласованности теоретических и экспериментальных данных, однако существуют такие объекты и такие условия проведения поликонденсации, для которых эти предположения можно применять без больших погрешностей. Поликонденсацию и сополиконденсацию в растворе в соответствующих

условиях можно отнести к таким процессам. Этот факт позволяет применять основные уравнения формальной кинетики для кинетического анализа этих процессов.

Рассмотрим гомогенную высокотемпературную сополиконденсацию в растворе интермономера А с сомономерами В и С. Пусть состав исходной мономерной смеси соответствует эквимолярной пропорции функциональных групп и выполняются все упрощающие предположения, сформулированные выше при выводе уравнения (10). С помощью обычных

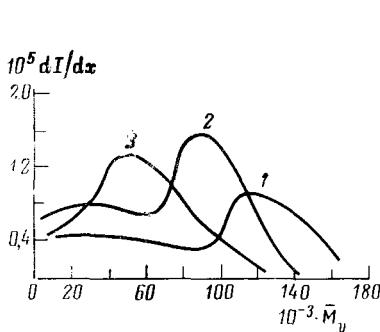


Рис. 1

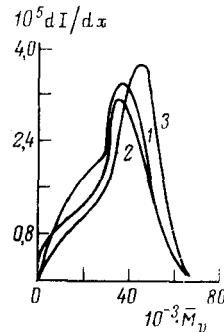


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР поликарбоната, содержащего в качестве примеси диан и неорганические соединения; 1 — образец до термообработки; 2 — образец термообработан — 4 часа при 260° С; 3 — образец термообработан — 9 часов при 260° С

Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР поликарбоната, не содержащего примеси: 1 — образец до термообработки; 2 — образец термообработан 4 часа при 260° С; 3 — образец термообработан 9 часов при 260° С

кинетических уравнений можно вывести уравнения, описывающие изменения во времени концентраций отдельных типов функциональных групп⁶⁹:

$$-\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_{AB}c_C^0}{(c_B^0)^{1/\alpha}} c_B^{1/\alpha+1} + k_{AB}c_B^2, \quad (11)$$

$$-\frac{dc_C}{dt} = \frac{k_{AC}c_B^0}{(c_C^0)^\alpha} c_C^{\alpha+1} + k_{AC}c_C^2, \quad (12)$$

где c_B^0 и c_C^0 — начальные концентрации функциональных групп В и С соответственно. Эти уравнения могут быть численно проинтегрированы с помощью ЭВМ при произвольных значениях параметров.

Зная значения c_B и c_C , можно легко определить степень завершенности реакции p и мольные доли образовавшихся в сополимере связей между мономерами А и В (x_{A-B}) и А и С (x_{A-C}):

$$p = \frac{c_B^0 + c_C^0 - c_B - c_C}{c_B^0 + c_C^0}, \quad x_{A-B} = 1 - x_{A-C} = \frac{c_B^0 - c_B}{c_B^0 + c_C^0 - c_B - c_C}, \quad (13)$$

а также получить уравнение кинетической кривой процесса:

$$\frac{dp}{dt} = (1-p)(k_{AB}c_B + k_{AC}c_C). \quad (14)$$

3. Экспериментальное исследование высокотемпературной поликонденсации

Сложная зависимость между концентрацией функциональных групп и продолжительностью реакции, как это видно из уравнений (11) и (12), свидетельствует о сложности сополиконденсационных процессов. На концентрации функциональных групп c_B и c_C во время сополиконденсации влияют относительная активность обеих групп в их реакциях с группами интермономера, а также исходный состав реакционной смеси. Определяя путем кинетического исследования соответствующих процессов поликонденсации величин c_B и c_C , а также k_{AB} и k_{AC} (табл. 1), можно, исходя из

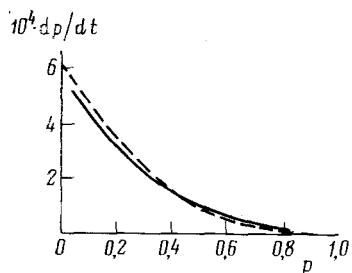


Рис. 3

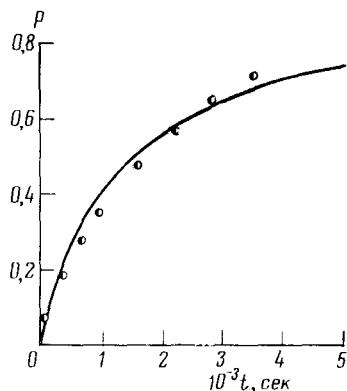


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость dp/dt от степени завершенности (p) сополиконденсации; сплошная линия — экспериментальная кривая, пунктирующая линия — теоретическая кривая

Рис. 4. Зависимость степени завершенности реакции в α -хлорнафталине при 220°C от продолжительности (t) сополиконденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты ($c_A^0=0,2 \text{ моль/л}$) с дианом ($c_B^0=0,08 \text{ моль/л}$) и фенолфталеином ($c_C^0=0,12 \text{ моль/л}$). Сплошная линия — теоретическая кривая, точки — эксперимент

уравнения (14), рассчитать теоретическую кривую $dp/dt = f(p)$. В результате сравнения теоретически рассчитанной кривой с экспериментальной, полученной для системы: мономер А — дихлорангидрид терефталевой кислоты, мономер В — диан и мономер С — тетрахлордиан⁷⁰, было установлено, что уравнение (14) является хорошим приближением для описания кинетики процесса сополиконденсации (рис. 3).

ТАБЛИЦА 1

Величины констант скоростей (k) и энергий активации (E) поликонденсации терефталоилхлорида с бисфенолами в растворе α -хлорнафталина

Бисфенол	$10^3 k, \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$				$E, \text{ ккал/моль}$
	180°C	190°C	200°C	220°C	
Диан	1,19	1,78	2,78	4,40	15,3
Диметилдиан	0,49	0,85	1,29	4,10	23,6
Тетраметилдиан	0,14	0,17	0,35	1,09	19,2
Тетрахлордиан	0,10	0,15	0,34	0,86	23,9
Динитродиан	0,08	0,15	0,25	0,68	23,7

Применимость уравнения (14) для других систем показана при исследовании кинетики сополиконденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты (A) с дианом (B) и фенолфталеином (C) в растворе⁷¹. При 220° С в α -хлорнафталине были определены константы скорости поликонденсации k_{AB} и k_{AC} , которые оказались равными соответственно $52,4 \cdot 10^{-4}$ и $27,0 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек и построены графические зависимости степени завершенности реакции от ее продолжительности. В качестве примера на рис. 4 приведен один из таких графиков. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретическую кривую. Аналогичные зависимости, построенные для сополиконденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты с дианом и тетрахлордианом, также показали хорошее совпадение экспериментальных и теоретических данных.

Несомненная пригодность уравнения (14) для описания степени завершенности некоторых реакций высокотемпературной сополиконденсации в растворе позволила обобщить его для произвольного количества сомономеров (B, C, D ... N)⁷³:

$$\frac{dp}{dt} = (1-p)(k_{AB}c_B + k_{AC}c_C + k_{AD}c_D + \dots + k_{AN}c_N) \quad (15)$$

Концентрации функциональных групп реагирующих сомономеров связанны зависимостью:

$$\frac{c_B^0}{c_B} = \left(\frac{c_C^0}{c_C} \right)^{k_{AB}/k_{AC}}, \quad \frac{c_C^0}{c_C} = \left(\frac{c_D^0}{c_D} \right)^{k_{AC}/k_{AD}}, \dots \quad (16)$$

Система уравнений (15) и (16) решена численно для случая сополиконденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты (A) с дианом (B), тетрахлордианом (C) и фенолфталеином (D) в α -хлорнафталине при

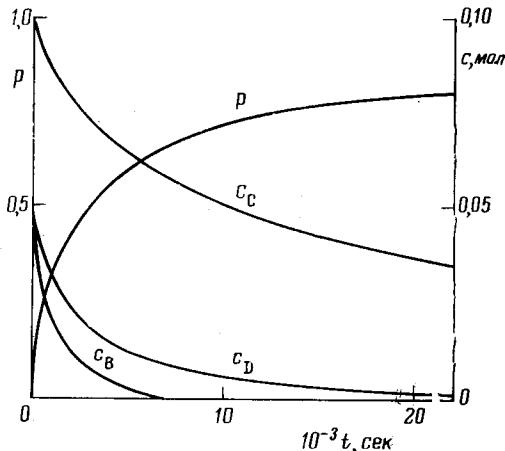


Рис. 5

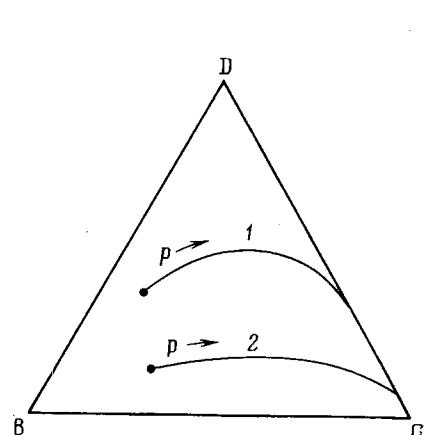


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость концентраций непрореагировавших функциональных групп и степени завершенности реакции от продолжительности сополиконденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты (A) с дианом (B), тетрахлордианом (C), фенолфталеином (D) при 220° С в растворе α -хлорнафталина (рассчитано по уравнению (16))

Рис. 6. Изменение молярных долей непрореагировавших функциональных групп при сополиконденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты (A) с дианом (B), тетрахлордианом (C) и фенолфталеином (D) при 220° С в растворе α -хлорнафталина. Кривые 1 и 2 отвечают разным начальным условиям

220° С. На рис. 5 представлена зависимость степени завершенности сополиконденсации и концентрации непрореагировавших функциональных групп В, С и D от продолжительности реакции. Наиболее активные группы исчерпываются в начале процесса, а группы с меньшей реакционной способностью вступают в реакцию на дальнейших стадиях. Для рассматриваемой системы мономеров изменения долей непрореагировавших функциональных групп во время сополиконденсации удобно изобразить графически, используя для этой цели равносторонний треугольник. Вершины треугольника отвечают 100%-ному содержанию соответствующих функциональных групп. По мере протекания сополиконденсации в реакционной смеси возрастает доля менее активных групп (рис. 6).

Как видно из приведенных рассуждений, характер изменения химического состава образующегося сополимера можно предусмотреть, а сам состав можно рассчитать с помощью уравнений (16). Было проведено экспериментальное определение состава сополимера, полученного из дихлорангидрида терефталевой кислоты, диана и тетрахлордиана. Установлено, что в условиях высокотемпературной сополиконденсации в растворе α -хлорнафтилина при 220° соотношение мономеров в реагирующей смеси изменяется по мере протекания реакции⁷⁴. Так, исследование проб реакционной смеси с помощью тонкослойной хроматографии показало, что более реакционноспособный диан практически исчезает уже после 20 мин протекания сополиконденсации, в то время как менее активный тетрахлордиан после 80 мин от начала реакции еще можно обнаружить.

С помощью элементного анализа был определен состав сополимеров, полученных из дихлорангидрида терефталевой кислоты, фенолфталеина и дихлордиана. На рис. 7 показана зависимость содержания дихлордиана в сополимерах от продолжительности сополиконденсации. Хорошо видно, что в соответствии с теоретическими рассуждениями состав сополимера изменяется по мере протекания реакции. Это явление несомненно связано с различной активностью функциональных групп сомономеров.

В результате фракционирования и построения интегральных и дифференциальных кривых ММР для сополиэфира из дихлорангидрида терефталевой кислоты, *bis*-нафтоля и диана были получены данные, свидетельствующие о композиционной неоднородности сополимеров. Как известно, из теоретических работ^{75, 76}, фракционирование сополимеров не позволяет дать точную характеристику как неоднородности макромолекул по размерам, так и неоднородности их химического состава. Из этих работ, однако, следует, что можно подобрать такую систему, в которой фракционирование идет только по параметру молекулярной массы макромолекул. Проведение фракционирования в системе, в которой на получаемый результат влияет второй параметр (химический состав), не позволяет тем не менее исключить влияние первого параметра. Поэтому, хотя с помощью фракционного осаждения и нельзя определить функцию распределения по составу, можно обнаружить химическую неоднородность сополимеров, если в различных системах получаются разные результаты. Было найдено, что для исследованного сополимера система растворитель (хлороформ+этанол) — осадитель (этиленгликоль) мало чувствительна к его химическому составу. Это обстоятельство позволяет получить фракции с практически одинаковым составом и построить кривые ММР, имеющие вид, типичный для поликонденсационных полимеров. Эти же пробы, фракционированные в системе растворитель (тетрахлорэтан+фенол) — осадитель (н-гептан), дают фракции, отличающиеся по химическому составу, а кривые ММР значительно отличаются

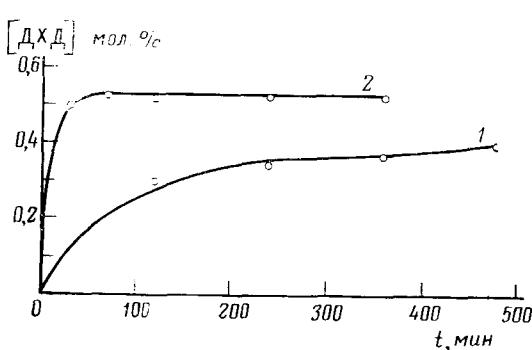


Рис. 7

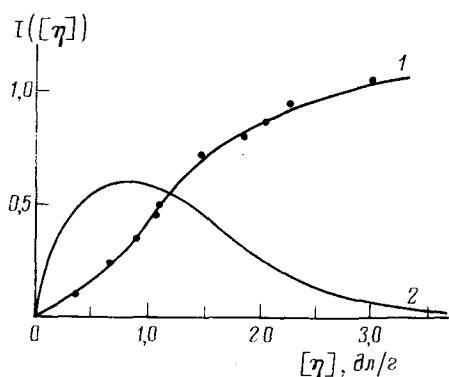


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость содержания дихлордиана (ДХД) в сополимере дихлордиана, фенолфталеина и дихлорангидрида терефталевой кислоты (0,5 : 0,5 : 1) от продолжительности реакции; температура реакции: 1 — 180° С; 2 — 242° С (изокинетическая температура)

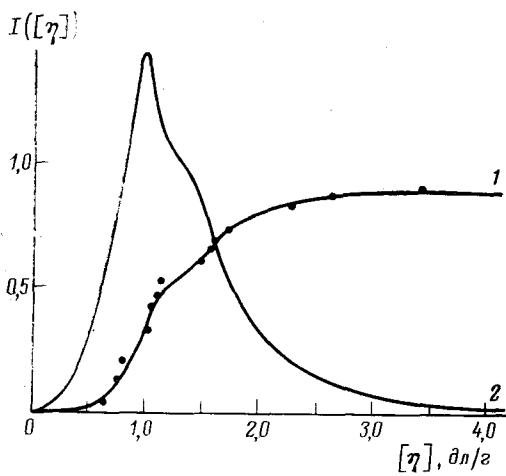


Рис. 9

Рис. 8. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР сополиацетата дихлорангидрида терефталевой кислоты, диана и бис-нафтолы, полученные в результате фракционирования в системе хлороформ+этанол (5 : 1 по весу) — этилен-гликоль при 25° С

Рис. 9. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР сополиацетата дихлорангидрида терефталевой кислоты, диана и бис-нафтолы, полученные в результате фракционирования в системе фенол+тетрахлорэтан (1 : 3 по весу) — *n*-гептан при 25° С

от предыдущих. На рис. 8 и 9 приведены кривые ММР для обеих систем, сравнение которых позволяет сделать вывод о химической неоднородности поликонденсационных сopolимеров.

Таким образом, экспериментальные данные говорят о том, что при наличии разницы в активностях сомономеров происходит сравнительно быстрое исчерпание более реакционноспособного сомономера и постепенное исчезновение, продолжающееся до высоких степеней превращения, менее активного сомономера.

Очередность вступления сомономеров в реакцию, по нашему мнению, должна отразиться на микроструктуре макромолекул сopolиконденсата. Аналогично, если активность обоих сомономеров будет одинакова или почти одинакова и состав сopolимера будет оставаться постоянным независимо от степени завершенности реакции, то это должно повлиять на микроструктуру макромолекул.

Следовательно, возникает новая задача — подбор системы, в которой оба сомономера имели бы одинаковую активность. Эта задача теорети-

чески решается довольно легко. Известно^{77, 78}, что температурная зависимость реакционной способности концевых групп в процессе высокотемпературной поликонденсации в растворе подчиняется уравнению Аррениуса. Если в системе протекает реакция поликонденсации между функциональными группами А и В, то температурная зависимость константы скорости реакции имеет вид:

$$\ln k_{AB} = D_{AB} - \frac{E_{AB}}{RT}, \quad (17)$$

или для реакции между функциональными группами А и С:

$$\ln k_{AC} = D_{AC} - \frac{E_{AC}}{RT}, \quad (18)$$

где D_{AB} , D_{AC} , E_{AB} и E_{AC} — постоянные величины, характерные для соответствующих реакций поликонденсации; T — температура, °К; R — газовая постоянная.

Активность сомономеров В и С в их реакции с интермономером А равны, когда $k_{AB}=k_{AC}$. Это происходит при температуре, которую называют изокинетической температурой (T_{iz}):

$$T_{iz} = \frac{E_{AC} - E_{AB}}{R(D_{AC} - D_{AB})}. \quad (19)$$

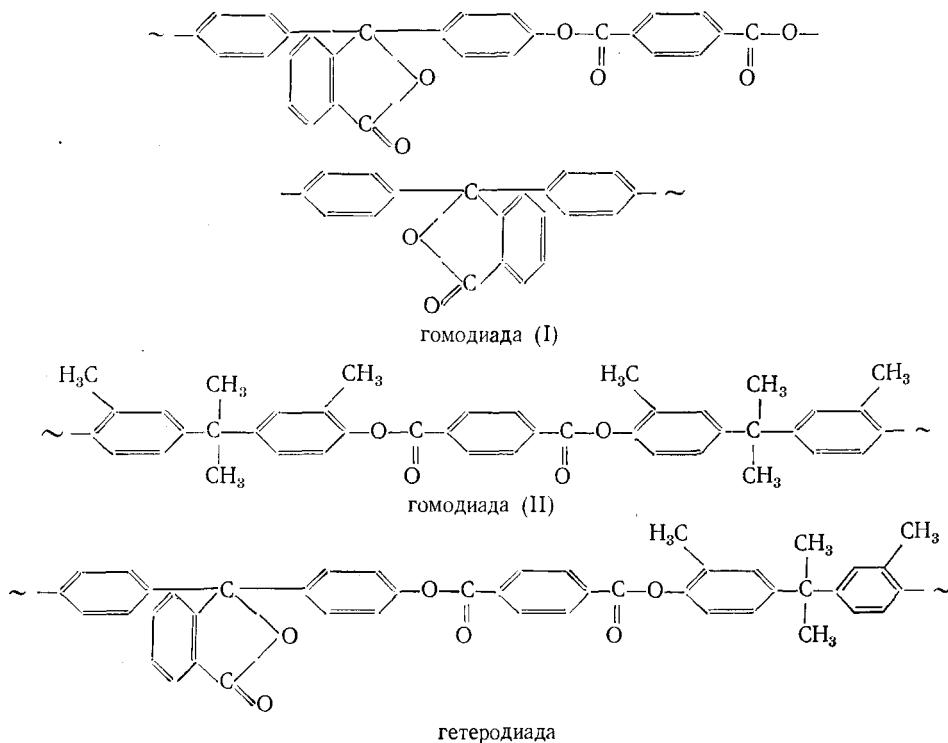
В любой момент времени сополиконденсационного процесса, проводимого при изокинетической температуре, концентрации непрореагировавших функциональных групп обоих сомономеров В и С пропорциональны исходным концентрациям c_B^0 и c_C^0 . В связи с этим вероятности вступления в реакцию обеих функциональных групп в любой момент одинаковы и равны молярной доли данного сомономера в смеси мономеров; следовательно, строение цепей макромолекул, образующихся при изокинетической температуре, должно быть статистическим.

Факт существования изокинетической температуры, однако, еще не означает, что при этой температуре можно провести реакцию. Для высокотемпературной сополиконденсации в растворе область температур, пригодных для проведения реакции составляет лишь несколько десятков градусов. С одной стороны, эта область ограничена небольшой скоростью обеих реакций при низких температурах, а с другой — термической неустойчивостью мономеров и растворителя при температурах выше 200° С. Однако, как было найдено Турской и др.⁷⁹, существуют системы мономеров, для которых изокинетическая температура лежит в пределах, доступных для исследования. Значение T_{iz} эти авторы определяли графически в системе аррениусовских координат $\lg k = f(1/T)$. Точка пересечения экспериментальных прямых позволяет на оси абсцисс найти величину, обратную изокинетической температуре (см. рис. 10).

В табл. 2 приведены значения изокинетических температур, найденные Турской с сотр.

В качестве примера рассмотрим одну из таких систем, состоящую из дихлорангидрида терефталевой кислоты (интермономер А), диметилдиана и фенолфталеина (сомономеры В и С). С помощью тонкослойной хроматографии, ИК-спектроскопии и элементного анализа продуктов реакции было установлено, что при проведении процесса при $T_{iz}=200^{\circ}\text{C}$ состав сополимера практически не изменяется с изменением степени завершенности реакции. Для исследования микроструктуры сополимера был использован метод ПМР высокого разрешения, с помощью которого

было определено содержание гомо- и гетеродиад в макромолекулах



Предварительные исследования показали, что в спектре ПМР исследованных полиэфиров сигнал фениленовых протонов остатка терефталевой кислоты является синглетом ($\delta = 8,4 \text{ м. д.}$). С целью расщепления этого сигнала на отдельные сигналы от гомо- и гетеродиад были использованы добавки *трис*-1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-3,5-октандионатоевропия Eu(fod)₃. Как видно из рис. 11, в присутствии Eu(fod)₃ в спектре ПМР можно четко различить сигналы, соответствующие химическим сдвигам фениленовых протонов интермономера в гомо- и гетеродиадах.

ТАБЛИЦА 2

Значения изокинетических температур сополиконденсации для исследованных систем сомономеров (интермономер — дихлорангидрид терефталевой кислоты)

Сомономеры		$T_{\text{из}}$, °C
V	C	
Диан	Фенолфталеин	155
Диан	Диметилдиан	229
Диан	Тетраметилдиан	341
Диан	Динитродиан	366
Диан	Дихлордиан	355
Диан	Тетрахлордиан	340
Фенолфталеин	Димегилдиан	200
Фенолфталеин	Динитродиан	307
Фенолфталеин	Дихлордиан	242
Фенолфталеин	Тетраметилдиан	280
Фенолфталеин	Тетрахлордиан	287

Рис. 10. Графическое определение изокинетической температуры для диана (1) и диметилдиана (2) в реакции с дихлорангидридом терефталевой кислоты в α -хлорнафталине

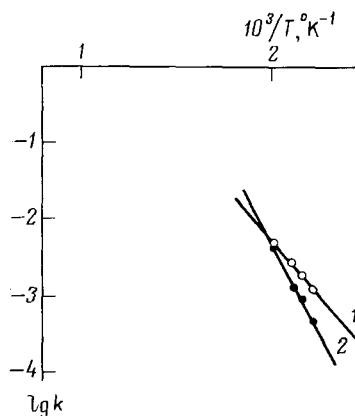


Рис. 11. Спектр ПМР сополиэфира из дихлорангидрида терефталевой кислоты, диана и фенолфталеина: a — без $\text{Eu}(\text{fod})_3$; b — с добавкой $\text{Eu}(\text{fod})_3$

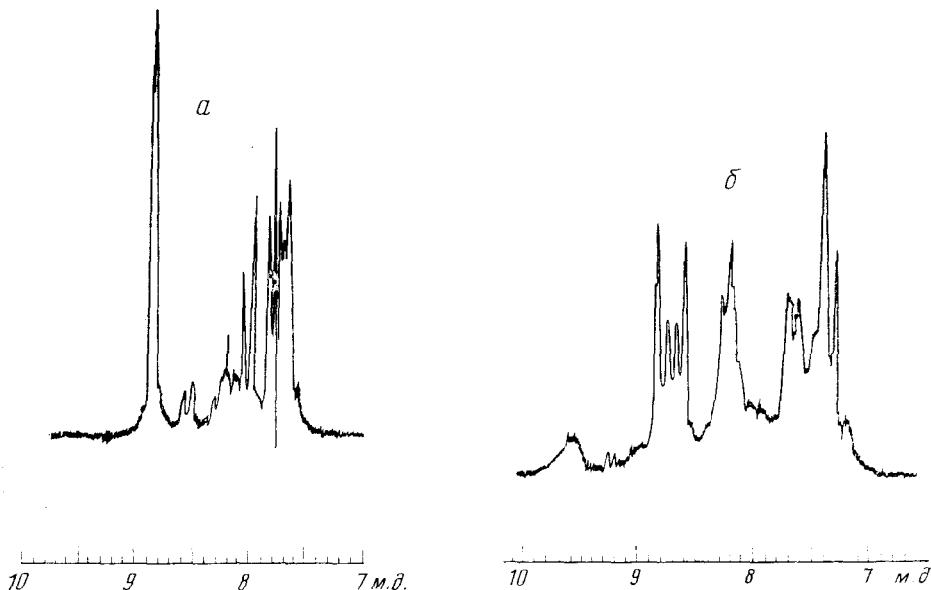


Рис. 11

Методом ПМР-спектроскопии была подтверждена найденная другими методами неизменность состава сополиконденсата, синтезированного при изокинетической температуре, и получены данные о микроструктуре его макромолекул. С этой целью было использовано приведенное выше уравнение (5). Определенные с помощью ПМР-спектроскопии значения K_m сополимеров, синтезированных при изокинетической температуре (с большой точностью), равнялись единице, что соответствует статистическому распределению звеньев в их макромолекулах. Этот результат подтверждает правильность проведенных теоретических рассуждений.

Не менее интересным является вопрос о характере процесса сополиконденсации при температурах, достаточно отличающихся от изокинетической. Для указанной выше системы мономеров был исследован состав и строение сополимеров, полученных при 180 и 220°, т. е. при температурах выше и ниже T_{iz} . При температуре, отличающейся от T_{iz} , активно-

сти сомономеров различны, и если, например, $k_{AB} > k_{AC}$, то мономер В вступает в реакцию быстрее и в большем количестве образуются макромолекулы олигомеров и полимеров, в которых преобладает содержание сомономера В. Очень быстро концентрация функциональных групп сомономера В уменьшается почти до полного исчерпания, после чего образуются новые молекулы, в которых преобладает содержание сомономера С, или же к концам уже образовавшихся цепей присоединяются и растут цепи, содержащие главным образом менее активный сомономер С. В зависимости от того, при какой степени завершенности закончить реакцию, получаются сополимеры с различной степенью неоднородности строения, однако всегда со склонностью к блочной структуре. Можно ожидать образования в макромолекуле внутренних блоков более активного сомономера, в то время как концы цепей должны содержать прежде всего менее активный сомономер. При очень высоких степенях завершенности процесса в результате реакций между макромолекулами должны образовываться многоблочные сополимеры с различными внутренними блоками, однако всегда с менее активными сомономерами на концах цепи.

С целью проверки этих рассуждений, было проведено определение состава сополимера по мере протекания реакции. В соответствии с ранее высказанными соображениями, при температуре выше изокинетической (220°C) более активным сомономером оказался диметилдиан, который быстрее исчезал из реакционной смеси, в то время как фенолфталеин, менее активный сомономер, еще долгое время оставался не вступившим в реакцию. При температуре ниже изокинетической (180°C) более активным оказался фенолфталеин, а непрореагировавшим долгое время оставался диметилдиан. Исследование микроструктуры сополимеров методом ПМР-спектроскопии с использованием $\text{Eu}(\text{fod})_3$ показало, что в обоих случаях коэффициент микрогетерогенности сополимеров $K_m = 0,87$.

Различие числовых значений K_m сополимеров, получаемых при изокинетической или при не равной ей температуре, свидетельствует о разнице в микроструктуре их макромолекул. Значения параметра K_m показывают, что при изокинетической температуре образуются сополимеры с совершенно беспорядочным статистическим строением цепей, в то время как при неизокинетической температуре имеется склонность к формированию блочных структур. Следует учесть, что при высоких степенях завершенности реакции синтез сополимеров, проводимый при изокинетической и неизокинетической температурах, должен привести к образованию продуктов одинакового состава, но с различным строением макромолекулярных цепей.

* * *

Данный обзор исследований, проводимых в области сополиконденсации, позволяет констатировать, что пока не существует общепризнанного уравнения, позволяющего полностью описать наблюдаемые явления. Надо также указать, что нет попыток экспериментального подтверждения большинства очень интересных теоретических работ. Хотя следует учитывать, что хорошее согласие эксперимента с теорией еще не доказывает правильности теории, однако оно позволяет считать принятые при разработке теории предпосылки допустимыми.

Причина расхождений во взглядах между различными авторами, по-видимому, заключается в неоправданности попыток описать одной теорией очень разнообразные процессы сополиконденсации. Может оказаться, что правильные для одной группы процессов предположения становятся недопустимыми для других процессов. Введение ограничений

для применимости разработанных теоретических представлений должно в значительной степени уменьшить расхождение, наблюдаемое в этой области. Тогда работы, касающиеся определенных групп процессов, практически не будут содержать противоречий и, более того, в ряде случаев позволят сделать более общие выводы. К числу таких выводов можно отнести установление существенного влияния температуры на процесс высокотемпературной сополиконденсации в растворе, когда даже незначительное изменение температуры в области T_{iz} может изменить строение макромолекул. Следовательно, температура из чисто кинетического параметра становится параметром, влияющим на состав и строение сополимеров. Можно полагать, что это заключение окажется справедливым и для других групп процессов сополиконденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972.
2. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695 (1973).
3. В. В. Коршак, Высокомол. соед., А15, 298 (1973).
4. В. В. Коршак, Там же, А19, 1179 (1977).
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Там же, 4, 339 (1962).
6. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225 (1973).
7. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, U. S. Vygodskii, J. Macromol. Sci., C11, 45 (1974).
8. В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1921.
9. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, А. В. Васильев, В. А. Васнецов, К. А. Бычко, ДАН СССР, 199, 607 (1971).
10. С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешевич, П. М. Валецкий, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. Ю. Погодина, Н. Г. Свиридова, Г. В. Грязнова, Е. Н. Невин, Л. В. Широкова, Л. К. Еремина, Высокомол. соед., Б19, 748 (1977).
11. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Л. В. Дубровина, Там же, А13, 770 (1971).
12. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. В. Васильев, В. А. Васнецов, Там же, А15, 2015 (1973).
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, А. В. Васильев, А. А. Аскадский, Т. А. Бабушкина, Г. Л. Слонимский, Г. К. Семин, Ю. К. Годовский, Е. С. Оболонкова, Там же, А16, 291 (1974).
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Э. Б. Мусаева, А. П. Горшков, Г. К. Семин, Л. Н. Гвоздева, ДАН СССР, 226, 350 (1976).
15. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинцев, М. Г. Кешелава, В. А. Васнецов, Ц. А. Гогудзе, Д. Я. Цванкин, Высокомол. соед., А18, 2103 (1976).
16. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Э. Б. Мусаева, Л. Н. Гвоздева, М. М. Джанашвили, Там же, А20, 888 (1978).
17. Н. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970.
18. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437 (1964).
19. P. W. Morgan, Macromolecules, 3, 536 (1970).
20. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Высокомол. соед., 6, 1555 (1964).
21. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Авт. свид. СССР, № 241013 (1963); Бюлл. изобр., 1969, № 13.
22. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, S. N. Salazkin, L. J. Komarova, Europ. Polym. J., 10, 967 (1974).
23. В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., А15, 841 (1973).
24. S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, V. A. Mitaishvili, A. V. Vasilyev, J. Polymer Sci., A-1, 9, 3321 (1971).
25. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Высокомол. соед., А10, 1329 (1968).
26. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Там же, Б9, 522 (1967).
27. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Т. М. Митайшвили, А. В. Васильев, ДАН СССР, 187, 1297 (1969).
28. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, А. В. Васильев, ДАН СССР, 187, 1297 (1969).
29. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Там же, 191, 614 (1970).
30. Z. Jedliński, D. Sęk, Europ. Polym. J., 7, 827 (1971).

31. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. В. Иванов, А. Т. Пономаренко, Н. С. Ениколов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 859.
32. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, Там же, 1970, 820.
33. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. Н. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Там же, 1969, 931.
34. V. V. Korshak, N. I. Bekasova, L. G. Komarova, J. Polymer Sci., A-1, 8, 2351 (1970).
35. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомол. соед., А12, 1866 (1970).
36. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, А. С. Титова, В. И. Станко, Там же, А14, 1306 (1972).
37. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Там же, А15, 1706 (1973).
38. H. Baber, Makromol. Chem., 10, 13 (1953).
39. Э. Турска, Высокомол. соед., А15, 393 (1973).
40. L. Pietrzak, Praca doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź, 1972.
41. H. J. Harwood, Angew. Chem., 77, 405 (1965).
42. H. J. Harwood, Там же, 77, 1124 (1965).
43. L. C. Case, J. Polymer Sci., 26, 333 (1957).
44. L. Beste, Там же, 36, 313 (1959).
45. R. Yamadera, M. Murano, Там же, А-1, 5, 2259 (1967).
46. С. И. Кучанов, Высокомол. соед., А15, 2140 (1973).
47. В. А. Васнев, С. И. Кучанов, Успехи химии, 42, 2194 (1973).
48. С. И. Кучанов, Высокомол. соед., А16, 1125 (1974).
49. Я. Г. Урман, Н. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Р. С. Барштейн, В. С. Калинина, Там же, А17, 1539 (1975).
50. E. Turska, L. Matlangiewicz, J. Appl. Polym. Sci., в печати.
51. T. M. Grinenko, J. Macromol. Sci.-Chem., A9, 357 (1975).
52. H. Sawada, J. Polymer Sci., B-1, 659 (1963).
53. H. Sawada, Там же, B-2, 507 (1964).
54. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, Высокомол. соед., Б15, 470 (1973).
55. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, ДАН СССР, 204, 1129 (1972).
56. С. И. Кучанов, Высокомол. соед., А18, 1878 (1976).
57. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1629.
58. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. И. Кучанов, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова, А. И. Тарасов, Высокомол. соед., А16, 1992 (1974).
59. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, S. J. Kuchanov, V. A. Vasnev, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C14, 27 (1976).
60. С. В. Виноградова, Высокомол. соед., А19, 667 (1977).
61. Z. Jedliński, D. Sęk, B. Dziecięcka, Europ. Polym. J., 13, 871 (1977).
62. D. Sęk, Там же, 13, 967 (1977).
63. Г. А. Штрайхман, Ж. прикл. хим., 32, 673 (1959).
64. К. Туриуто, J. Polymer Sci., A-1, 3, 3654 (1965).
65. Л. Б. Соколов, Т. Л. Круглова, Высокомол. соед., 2, 704 (1960).
66. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», М., 1966.
67. В. З. Никонов, Л. Б. Соколов, Г. В. Бабур, Ю. В. Шариков, Е. А. Емелин, Высокомол. соед., А11, 739 (1969).
68. A. Dems, J. Pieniążek, E. Turska, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 13, 177 (1965).
69. E. Turska, M. Siniarska-Kapucińska, Europ. Polym. J. Supplement, 1969, 431.
70. E. Turska, S. Boryniec, L. Pietrzak, J. Appl. Polym. Sci., 18, 667 (1974).
71. S. Boryniec, K. Krakowiak, E. Turska, Polimery, 20, 179 (1975).
72. E. Turska, S. Boryniec, R. Jantas, J. Appl. Polym. Sci., 20, 1849 (1976).
73. S. Boryniec, Faserforsch. u. Textiltech., в печати.
74. E. Turska, L. Pietrzak, Polimery, в печати.
75. А. Д. Литманович, А. В. Тончев, Нефтехимия, 3, 336 (1963).
76. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, А. В. Тончев, В. Ю. Штерн, Там же, 3, 343 (1963).
77. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, ДАН СССР, 64, 211 (1949).
78. E. Turska, A. Dems, Polimery, 15, 425 (1970).
79. E. Turska, S. Boryniec, A. Dems, J. Appl. Polym. Sci., 18, 671 (1974).

Институт полимеров ПАН, Забже,
Лодзенский политехнический институт,
Польша