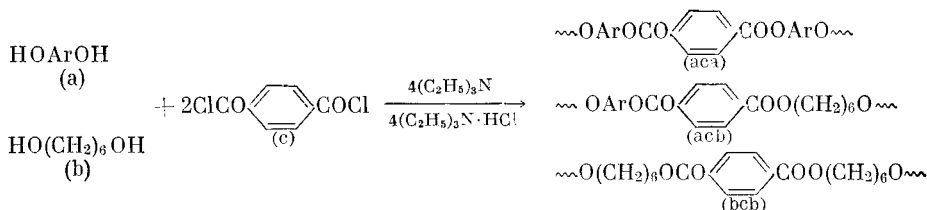


Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, В. А. ВАСНЕВ,
С. В. ВИНОГРАДОВА, П. О. ОКУЛЕВИЧ, Ю. И. ПЕРФИЛОВ

О СТРОЕНИИ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НЕРАВНОВЕСНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В РАСТВОРЕ

Свойства сополимеров в значительной степени зависят не только от состава, но и от их строения, т. е. от характера распределения элементарных звеньев по полимерным цепям. Известно, что в условиях равновесной поликонденсации реакции межцепного обмена в конечном счете приводят к статистическому строению сополимеров ⁽¹⁾. С развитием методов неравновесной поликонденсации в растворе появилась реальная возможность синтеза сополимеров не только различного состава, но и строения. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо данные о том, как элементарные звенья распределены в макромолекулах сополимеров, получаемых в растворе. Некоторые авторы считают, что в условиях неравновесной поликонденсации различие в реакционной способности сомономеров обязательно должно приводить к образованию блок-сополимеров ^(2, 3).

Нам представлялось интересным исследовать влияние реакционной способности сомономеров и условий проведения неравновесной поликонденсации на строение получаемых сополимеров. В качестве объектов исследования были выбраны сополиэфир, синтез которых осуществляли методом низкотемпературной полиэтерификации в растворе в присутствии триэтиламина:



Критерием оценки строения сополимеров служила величина их степени неупорядоченности (B), предложенная Ямодера и Мурано ⁽¹⁾. Эта величина находится из суммы двух вероятностей: вероятностей расположения звена ас после звена бс (P_{ab}) и вероятность нахождения после бс звена ас (P_{ba}).

В случае смеси гомополимеров величина B равна 0, для регулярно чередующегося сополимера $B = 2$, а статистический сополимер характеризуется $B = 1$. Область блок-сополимеров находится при $0 < B < 1$. Значения вероятностей P_{ab} и P_{ba} могут быть рассчитаны из относительного содержания однородных (аса, бсб) и смешанной (асб) триад. Для количественного определения относительной доли подобных триад нами был применен метод п.м.р. ⁽⁴⁾.

Мерой реакционной способности исходных диолов по отношению к хлорангидриду терефталевой кислоты служила константа сополиконденсации $r = k_a/k_b$, (где k_a и k_b — константы скорости реакции фенольных (а) и спиртовых (б) гидроксильных групп в отношении хлорангидридных ⁽⁵⁾).

Некоторые из полученных нами результатов приведены в табл. 1 (№№ 1—3). Оказалось, что в исследованном интервале величин констант

сополиконденсации ($5 < r < 30$) значение степени неупорядоченности сополиэфиров составляет 1,1—1,2, т. е. характер распределения элементарных звеньев в макромолекулах приближается к статистическому.

На примере поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с бис-(2-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропаном и гексаметиленгликолем ($r > 30$) было найдено, что различные исходные молярные соотношения диолов (0,25 : 0,75 — 0,75 : 0,25) в выбранном интервале мало влияют на величину степени неупорядоченности сополимера ($B \sim 1,1$). Более того, оказалось, что в процессе протекания совместной полиэтерификации меняется только состав сополиэфиров, а значение B , начиная с первых минут реакции, остается практически постоянным.

Интересно было исследовать строение сополиэфиров, синтезированных при очень значительном различии в реакционной способности диолов, т. е. когда $r \rightarrow \infty$. Очевидно, что в этом случае реакция будет протекать в две стадии: вначале вступает в реакцию более активный сомономер и лишь затем начнет реагировать второй. Есть все основания полагать, что прекращение роста цепей на первой стадии за счет избытка интермономера (хлорангидрида терефталевой кислоты) будет происходить по закону случая, а это обстоятельство в конечном счете должно привести к статистиче-

Таблица 1

Влияние реакционной способности диолов на строение сополиэфиров *

№ п.п.	Исходные бисфенолы (а)	$K = \frac{r}{\infty} \frac{[OH]}{[CH_2OH]}$	Выход сополимера, %	$\eta_{\text{пр. 0,3\%}}$ раствор в тетрагидрофуране при 25°, дл/г	Относительное содержание триад			Относительное содержание звеньев		Вероятности		Средняя длина блоков		Степень неупорядоченности сополиэфира, B
					аса	асб	бсб	N_{ac}	N_{bc}	P_{ab}	P_{ba}	L_{nac}	L_{nbc}	
1		5,3	91	0,31	0,19	0,62	0,19	0,50	0,50	0,62	0,62	1,6	1,6	1,24
2		13,2	97	0,45	0,23	0,51	0,23	0,50	0,50	0,54	0,54	1,9	1,9	1,08
3		30	93	0,52	0,23	0,54	0,23	0,50	0,50	0,56	0,56	1,8	1,8	1,12
4		∞	90	0,33	0,18	0,64	0,18	0,50	0,50	0,64	0,64	1,6	1,6	1,28
5		∞	95	0,34	0,19	0,64	0,17	0,51	0,49	0,63	0,65	1,6	1,5	1,28

Примечание. В качестве второго сомономера использовали гексаметиленгликоль $HO(CH_2)_6OH$.

* Триэтиламин (0,01 моля) добавляли к дихлорэтановому раствору (25 мл) хлорангидрида терефталевой кислоты ($c = 0,005$ моля), бисфенола (0,0025 моля) и гексаметиленгликоля (0,0025 моля) при 40° и полиэтерификацию вели 1 час.

** Триэтиламин (0,01 моля) добавляли к дихлорэтановому раствору (25 мл) хлорангидрида терефталевой кислоты (0,005 моля) и бисфенола (0,0025 моля) при 40°. Через 30 мин. вводили гексаметиленгликоль (0,0025 моля) и реакцию продолжали еще 1 час при 40°.

скому распределению элементарных звеньев в сополимере. Мы полагали, что моделирование $r \rightarrow \infty$ можно осуществить при поэтапном введении исходных сомономеров в зону реакции. По этому методу в раствор хлорангидрида и одного из диолов вводили триэтиламин, что служило началом реакции. Через 0,5 часа, т. е. после того как первый сомономер практически полностью вступал в реакцию, добавляли второй сомономер. Оказалось, что даже такой способ проведения совместной полиэстерификации не приводит к блочному строению сополимеров (см. табл. 1, №№ 4, 5).

Необходимо отметить, что значение степени неупорядоченности сополимеров, приведенных в табл. 1, несколько превышает 1 (при статистическом распределении $B = 1$). Причиной этого, вероятно, является уменьшение реакционной способности второй группы хлорангидрида терефталевой кислоты после того, как первая вступит в реакцию. Если это так, то доля триад сас, полученных в начале реакции будет больше, чем это требует наиболее вероятное распределение (взаимодействие между сас и b приводит к регулярно чередующемуся сополимеру), а величина степени неупорядоченности сополимеров составляет 1,4—1,3.

Таким образом, разобранные выше примеры свидетельствуют о том, что в условиях неравновесной низкотемпературной полиэстерификации в растворе разница в реакционной способности сомономеров ($r = 5 - \infty$) не приводит к образованию блок-сополимеров. Действительно, во всех разобранных нами случаях были получены сополиэфиры с распределением звеньев в макромолекулах, приближающегося к статистическому. Следует еще раз подчеркнуть, что ранее синтез подобных сомономеров в условиях неравновесной поликонденсации в растворе представлялся возможным только при равной или близкой реакционной способности сомономеров в отношении интермономера.

Блок-сополимеры на основе использованных в работе диолов и хлорангидрида терефталевой кислоты нам удалось получить только при постепенном вводе интермономера в зону реакции. Причем значение степени неупорядоченности, а соответственно и размеры блоков, зависели, как от величины константы сополиконденсации, так и от скорости введения интермономера в зону реакции.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Yamodero, M. Murano, J. Polymer Sci., A-1, 2259 (1967). ² П. У. Морген, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, Л., 1970, стр. 248. ³ Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, М., 1967, стр. 70. ⁴ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 7. ⁵ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Тр. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, 70, 150 (1972).